

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Publication number: JP-2000-503967A

Date of publication of application: 04.04.2000

An athermal optical device and a method for producing the device, such as an athermal optical fiber reflective grating, are described. The athermal optical fiber reflective grating device comprises a negative expansion substrate, an optical fiber mounted on the substrate surface, and a grating defined in the optical fiber. The method for producing the athermal optical fiber reflective grating device comprises providing a negative expansion substrate, mounting an optical fiber with at least one reflective grating defined therein onto the substrate upper surface, and affixing the optical fiber to the substrate at at least two spaced-apart locations.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-503967

(P2000-503967A)

(43) 公表日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 3 C 10/12

C 0 3 C 10/12

C 0 3 B 32/02

C 0 3 B 32/02

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 49 頁)

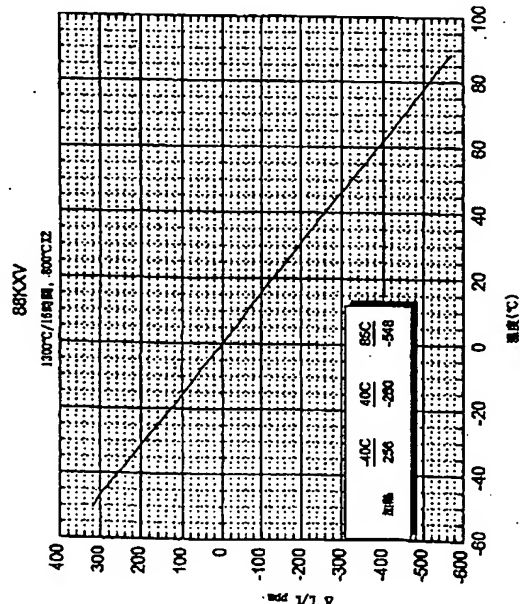
(21) 出願番号 特願平9-527710
(86) (22) 出願日 平成9年1月16日 (1997.1.16)
(85) 翻訳文提出日 平成10年7月13日 (1998.7.13)
(86) 国際出願番号 PCT/US97/00982
(87) 国際公開番号 WO97/28480
(87) 国際公開日 平成9年8月7日 (1997.8.7)
(31) 優先権主張番号 60/010,058
(32) 優先日 平成8年1月16日 (1996.1.16)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), AU, CA, CN, J P, KR

(71) 出願人 コーニング インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831
コーニング リヴァーフロント プラザ
1
(72) 発明者 ビーオール, ジョージ エイチ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814
ビッグ フラッツ ウッドランド ドラ
イヴ 106
(72) 発明者 ウェイドマン, デヴィッド エル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830
コーニング アッパー ドライヴ 17
(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非感熱性光学素子

(57) 【要約】

非感熱性光ファイバ反射格子のような非感熱性光学素子と該素子の製造方法とが記述されている。上記非感熱性光ファイバ反射格子は、負膨脹性基板と、この基板の表面上に取り付けられた光ファイバと、この光ファイバ内に画成された格子とを備えている。非感熱性光ファイバ反射格子の製造方法は、負膨脹性基板を用意し、少なくとも1つの反射格子を内部に画成した光ファイバを上記基板の上面に乗せ、上記光ファイバを少なくとも2箇所の離れた部位において上記基板に添着することからなる。



第19図

【特許請求の範囲】

1. 先駆物質のガラス体を熱処理して複数の結晶および複数の微小亀裂を形成することによって形成されたガラス・セラミック体からなる負熱膨脹性基板であって、 $-20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ から $-100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ までの範囲の熱膨脹係数を有することを特徴とする負熱膨脹性基板。
2. $-30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ から $-90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ までの範囲の熱膨脹係数を有することを特徴とする請求項1記載の基板。
3. $-60 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ から $-80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ までの範囲の熱膨脹係数を有することを特徴とする請求項1記載の基板。
4. $-70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ から $-75 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ までの範囲の熱膨脹係数を有することを特徴とする請求項1記載の基板。
5. 前記結晶が、異方性の熱膨脹性を備えていることを特徴とする請求項1記載の基板。
6. 前記異方性の熱膨脹性結晶が、ベータ・ユークリプタイトを含むことを特徴とする請求項5記載の基板。
7. 前記結晶が、 $5 \mu\text{m}$ よりも大きい結晶サイズを有することを特徴とする請求項1記載の基板。
8. 前記結晶が、 $6 \mu\text{m}$ よりも大きい結晶サイズを有することを特徴とする請求項1記載の基板。
9. 前記結晶が、約 $5 \mu\text{m}$ から約 $12 \mu\text{m}$ までの範囲の結晶サイズを有することを特徴とする請求項1記載の基板。
10. 前記結晶が、約 $7 \mu\text{m}$ から約 $10 \mu\text{m}$ までの範囲の結晶サイズを有することを特徴とする請求項1記載の基板。
11. 前記結晶が、 Al_2TiO_5 を含むことを特徴とする請求項1記載の基板。
12. 前記ガラス・セラミック体が、 $1:1:2$ から $1:1:3$ までの範囲の $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 比を有する固溶体を含むことを特徴とする請求項1記載の基板。
13. 前記ガラス・セラミック体が、 $1:1:2$ から $1:1:2.5$ までの範囲の

$\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 比を有する固溶体を含むことを特徴とする請求項1記載の基板。

14. 前記ガラス・セラミック体が、 Al_2TiO_5 成核剤を含むことを特徴とする請求項1記載の基板。
15. 前記ガラス・セラミック体が、約8～10重量%の Al_2TiO_5 成核剤を含むことを特徴とする請求項1記載の基板。
16. 前記ガラス・セラミック体が、先駆物質のガラス体を少なくとも1300℃の温度で少なくとも3時間熱処理することによって形成されることを特徴とする請求項1記載の基板。
17. 前記ガラス・セラミック体が、先駆物質のガラス体を少なくとも1300℃の温度で少なくとも4時間熱処理することによって形成されることを特徴とする請求項1記載の基板。
18. 20ppmよりも少ないかまたは20ppmに等しい熱膨脹ヒステリシスを有することを特徴とする請求項1記載の基板。
19. 少なくとも2000psiの強度を有することを特徴とする請求項1記載の基板。
20. 前記ガラス・セラミック体が、8.5～11.5重量%の Li_2O と、34～42重量%の Al_2O_3 と、42～55重量%の SiO_2 と、3.2～5.0重量%の TiO_2 と、0～2重量%の B_2O_3 と、0～3重量%の P_2O_5 とを含むことを特徴とする請求項1記載の基板。
21. 前記ガラス・セラミック体が、1mmよりも大きい厚さを有することを特徴とする請求項1記載の基板。
22. 8.5～11.5重量%の Li_2O と、34～42重量%の Al_2O_3 と、42～55重量%の SiO_2 と、3.2～5.0重量%の TiO_2 と、0～2重量%の B_2O_3 と、0～3重量%の P_2O_5 とを含むことを特徴とする負熱膨脹性ガラス・セラミック。
23. 8.5～11.5重量%の Li_2O と、34～42重量%の Al_2O_3 と、42～55重量%の SiO_2 と、3.2～5.0重量%の TiO_2 と、0～2重量%の B_2O_3 と、0～3重量%の P_2O_5 とからなることを特徴とす

る負熱膨脹性ガラス・セラミック。

24. 先駆物質のガラス体を用意する工程と、

該先駆物質のガラス体を熱処理して、冷却によって前記ガラス・セラミック内に応力を生成させて複数の微小亀裂を該ガラス・セラミック内に形成するのに十分な粒子サイズを有する異方性結晶を備えたガラス・セラミック物品を形成する工程とを含み、

前記ガラス・セラミック物品が、 $-20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ から $-100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ までの範囲の熱膨脹係数を有することを特徴とする負熱膨脹性ガラス・セラミック物品の製造方法。

25. 前記先駆物質のガラス体を用意する工程が、

ガラスバッチを溶融し、

該溶融されたガラスバッチからガラス部材を形成し、

該ガラス部材からガラス体を切り取ることとを含むことを特徴とする請求項

24記載の方法。

26. さらに、前記ガラス・セラミック物品を H_2O にさらす工程を含むことを特徴とする請求項24記載の方法。

27. ベータ・ユークリプタイト一次結晶相を含み、微小亀裂組織を有し、 $-20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ から $-100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ までの範囲の負の熱膨脹係数を有することを特徴とする堅いガラス・セラミック物品。

【発明の詳細な説明】

非感熱性光学素子発明の属する技術分野

本発明は、温度補償のなされた非感熱性光学素子に関し、特に、負膨脹性ベータ・ユークリプタイト基板と組み合わせて非感熱性光ファイバ反射格子素子を作成する光ファイバ反射格子素子、および非感熱性光ファイバ反射格子素子の製造方法に関するものである。

発明の背景

紫外線光によって誘発される反射率の変化は、フィルタおよびチャンネル付加／抜き出し素子のような複雑な狭帯域光学素子の生産に有用である。これらの素子は、多波長遠隔通信の重要部分である。原形的感光性素子は反射格子（またはブラッグ格子）であり、この素子は、狭い波長帯の光を反射する。典型的には、これらの素子は、ナノメートルの単位で測定されるチャンネル間隔を有する。

種々の構成を有する光ファイバがすでに知られており、それらの中には、波長の選択的濾波のためにブラッグ効果を利用するものがある。米国特許第4725110号には、ファイバ軸に関連する互いに補角をなす2つの角度において光ファイバに導かれる2つの紫外線ビームの干渉パターンにコアをクラッド層を通じてさらすことによって、光ファイバのコア内に少なくとも1つの周期的格子を刻印することを含むフィルタの構成方法が開示されている。これにより、ファイバ軸に対して直角方向に向いた反射格子が生成する。格子フィルタを備えたこのような光ファイバによって反射された光の周波数は、格子領域が受ける歪みまたは格子領域の温度によって変わる格子間隔に明らかな関係をもって関連し、これらのパラメータのいずれかに対し線形である。

実効屈折率 n と膨脹率 α を備えたファイバ内の、間隔 L を備えた一様な格子について見ると、中心反射波長 λ_r の変化は下記の式で与えられる。

$$d\lambda_r/dT = 2L [dn/dT + n\alpha]$$

シリカファイバまたはゲルマニア・シリカファイバの格子においては、中心波長の変化は、屈折率の温度変化である括弧内の最初の項に支配される。膨脹項は

全変化の10%以下しか寄与しない。 dn/dT は、1550nmにおいてピーク反射率を有する格子については一般に0.01nm/℃である。

これら格子を使用する場合の1つの実際の難題は温度による変化である。ファイバ格子によって反射された光の周波数が格子領域の温度によって変化する程、この基本的フィルタを、反射光の周波数が温度に無関係であるべき用途に使用することは不可能になる。ファイバ反射格子を非感熱性にする方法は、このような格子の用途を増大させるであろう。

ファイバ反射格子を非感熱性にする方法の1つは、能動的に制御された温度安定化システムを用いて格子の環境を熱的に制御することである。このような熱的安定化は、手段とエネルギーにコストがかかり、かつその複雑性が信頼性に関連してくる。

非感熱性化の第2の方法は、上記 dn/dT を補償する負の膨脹を生み出すことである。正の熱膨脹性とは異質の材料を用いて所望の負の膨脹を得ることは知られている。

米国特許第5042898号には、光ファイバ格子を有する温度補償された格子の埋め込まれた光導波路濾光素子が開示されている。そのファイバの各端部は、互いにかつファイバ材料に対して異なる熱膨脹係数を有する材料から作成された2つの補償部材の1つに、このファイバに長さ方向の歪みが与えられた状態で取り付けられ、歪みの大きさは、長さ方向の歪みの変化が格子の温度変化に起因する変化を実質的に補償する態様で温度とともに変化する。

OF C' 95 テクニカル・ダイジェストのペーパーWI 4に記載された、ヨッフエ (G. W. Yoffe) 外による「温度補償された光ファイバ ブラッグ格子」には、温度上昇につれて光ファイバの取付け点間の間隔距離を短縮して格子における歪みを低下させる異質の熱膨脹性を備えた金属の機械的配置を持った素子が開示されている。

このような素子は、いくつかの望ましくない特性を有する。第1に、このような素子においては、ファイバとの信頼性ある接合を行なうことが困難である。第

2に、このような素子の機械的組み立ておよび調整はコストがかかる。これらシ

ステムはまた、熱サイクルを反復すると、性能を低下させるヒステリシスを示す。最後に、長さ数センチメートルの格子を宙に浮かせておくことを要するいくつかの方法は、機械的衝撃および振動に対する鈍感さを要する受動素子の要求とは相容れない。

意図された負の膨脹を伴う他の方法は、光ファイバ格子をその上に取り付けるための、固有の負の膨脹係数を有する材料から作成された基板を設けることである。

米国特許第4209229号には、特にモル比で、 $1 \text{ Li}_2\text{O} : 0.5 \sim 1.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3.0 \sim 4.5 \text{ SiO}_2$ の範囲の化学量を有するリチウム・アルミナ・シリカ形式のセラミックガラスが開示され、この材料は、溶融シリカの外部保護層およびその他の光ファイバ導波路部材のためのクラッド層材料として特に適している。これらのリチウム・アルミノシリケートガラスがセラミック化されると、すなわち熱処理されると、核化された結晶化が生じ、成長した主結晶相はベータ・ユークリプタイトまたはベータ水晶固溶体である。 TiO_2 と ZrO_2 のような成核剤はガラスの結晶化を開始させるのに用いられる。この方法で生成されたガラスは、 $0^\circ \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲に亘って平均約 $-1.4 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の負の膨脹係数を備えている。これらのリチウム・アルミノシリケートガラスの薄い層は、被覆されたフィラメントを $700 \sim 1400^\circ\text{C}$ において1分を超えない時間熱処理されることによって、セラミック化されて微粒結晶相に成長する。冷却された外部層は被覆されたファイバに圧縮応力を加える。

米国特許第5426714号には、低いまたは負の熱膨脹係数を有するベータ・ユークリプタイト リチウム・アルミノシリケートをポリマー樹脂の充填剤都市手用いた光ファイバカブラが開示されている。このガラス・セラミックは、組成物を 1650°C の白金るつば内で溶かすことによって得られる。このガラスはセラミック化され、かつ粉末にされる。 15.56 重量%の Li_2O 、 53.125 %の Al_2O_3 と、 31.305 重量%の SiO_2 からなるベータ・ユークリプタイト組成物は、 -40°C と $+80^\circ\text{C}$ の間で測定して $-86 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の負の膨脹係数を備えていることが開示されている（第4欄、第24～28行）。

本発明の目的は、非感熱性素子である温度補償された光学素子を提供することにある。

本発明の目的は、非感熱性素子である温度補償された光ファイバ反射格子素子を提供することにある。

本発明の目的は、衝撃および振動に耐える温度補償された光ファイバ反射格子素子を提供することにある。

本発明の目的は、安定な中心波長を有する温度補償された光ファイバ反射格子素子を提供することにある。

本発明の目的は、ファイバの格子領域が一直線をなす温度補償された光ファイバ反射格子素子を提供することにある。

発明の開示

簡潔に述べると、本発明は、上面を備えた負膨脹性基板を用意し、感熱性で正膨脹性の光学部品を上記基板の上面上に乗せ、上記光学部品を少なくとも2箇所の離隔した部位において上記基板に添着することからなる非感熱性光学素子の製造方法を提供する。

本発明の他の態様によれば、上面を備えた負膨脹性基板と、少なくとも2箇所の離隔した部位において前記基板の上面上に添着された、感熱性で正膨脹性の光学部品とを備えた非感熱性光学素子が提供される。

本発明の他の態様によれば、上面と第1および第2の端部とを備えた負膨脹性基板を用意し、少なくとも1つの格子を内部に画成した光ファイバを、上記格子が上記基板の両端部間でかつ各端部から離間した位置にあるように、上記基板の上面上に乗せ、上記光ファイバを、少なくとも2箇所の離隔した部位において上記基板に添着することからなる非感熱性光ファイバ格子素子の製造方法が提供される。

本発明の他の態様によれば、上面と第1および第2の端部とを備えた負膨脹性基板と、少なくとも2箇所の離隔した部位において上記基板に添着された光ファイバと、上記基板の両端部間でかつ各端部から離間した位置に画成された格子とを備えた非感熱性光ファイバ格子素子が提供される。

本発明の新規な態様は、添付の請求の範囲に詳細に述べられている。本発明自体は、そのさらなる目的および利点とともに、添付の図面と関連した下記の本発明の好ましい実施の形態の詳細な説明を参照することによってより完全に理解されるであろう。

図面の簡単な説明

- 第1図は非感熱性光ファイバ格子素子の一実施の形態の概略図である。
- 第2図は非感熱性光ファイバ格子素子の第2の実施の形態の概略図である。
- 第3図は非感熱性光ファイバ格子素子の第3の実施の形態の概略図である。
- 第4図は第3図に示された添着溝の拡大図である。
- 第5図は非感熱性光ファイバ格子素子の第4の実施の形態の概略図である。
- 第6図はベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミックの熱膨脹グラフである。
- 第7図はベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミックの熱膨脹グラフである。
- 第8図は非感熱性化された格子の中心波長のグラフである。
- 第9図は非感熱性光ファイバが溶着されたカプラ素子の概略図である。
- 第10図は非感熱性平面導波路素子の実施の形態の概略図である。
- 第11a図は組成物K J XのSEM（走査型電子顕微鏡）で撮影した顕微鏡写真である。
- 第11b図は組成物K J XのSEMで撮影した顕微鏡写真である。
- 第12a図は組成物K J XのSEMで撮影した顕微鏡写真である。
- 第12b図は組成物K J XのSEMで撮影した顕微鏡写真である。
- 第13a図は組成物K J XのSEMで撮影した顕微鏡写真である。
- 第13b図は組成物K J XのSEMで撮影した顕微鏡写真である。
- 第14a図は組成物K S AのSEMで撮影した顕微鏡写真である。
- 第14b図は組成物K S AのSEMで撮影した顕微鏡写真である。
- 第15a図は組成物K S UのSEMで撮影した顕微鏡写真である。
- 第15b図は組成物K S UのSEMで撮影した顕微鏡写真である。

第16a図は組成物KJXCのSEMで撮影した顕微鏡写真である。

第16b図は組成物KSAのSEMで撮影した顕微鏡写真である。

第16c図は組成物KXUのSEMで撮影した顕微鏡写真である。

第16d図は組成物KXVのSEMで撮影した顕微鏡写真である。

第17a図は組成物KXVのSEMで撮影した顕微鏡写真である。

第17b図は組成物KXVのSEMで撮影した顕微鏡写真である。

第18図は組成物KXVのSEMで撮影した顕微鏡写真である。

第19図は組成物KXVのSEMで撮影した顕微鏡写真である。

発明の好ましい実施の形態

本発明の感熱性光学素子は光導波路と、紫外線光で誘発されたファイバ格子と、光ファイバカプラとを含む。本発明の素子で用いられる光ファイバ反射格子は、例えば紫外線光で誘発されたブラッグ形式の格子によって当業者に良く知られている。

本発明においては、温度変化による光ファイバの反射率の正変化を補償する負の膨張を生じさせる非感熱化手法が採られる。要求される膨張係数は $-50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ のオーダーか、あるいは応力による光学的効果のために多分それよりも若干高い。この手法では、格子を内蔵するファイバは、このファイバに負の熱膨張を与える基板上に、好ましくは張力をかけた状態で取り付けられる。かくして、温度が上昇するにつれて、張力が減少するが、ファイバには圧力はかからない（機械的に固定されていないから）。

光ファイバ、例えばゲルマニア・シリカファイバは、固有の負の膨張係数を備えた基板上に添付される。主として熱変動によって起きるファイバの屈折率の増大は、負の機械的膨張によって補償される。負の膨張は、固有の負の膨張係数を備えたシリカベースのガラス・セラミックを基にした材料から形成された基板によって与えられる。この負の膨張は、例えば約1300℃の高温における再構築相変化に耐えて極めて整然としたベータ・ユークリプタイト（すなわち緻密なベータ水晶）構造を生じるガラス・セラミック内に微結晶を誘導することによって得られる。

基板に適した材料、ベータ・ユークリプタイトは、例えば $-40 \sim +85^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲に亘る補償特性を備えていることが認識されており、変形に対して頑強で、熱的ヒステリシスも最小である。用途次第で、より広い温度範囲にも耐え得る。このベータ・ユークリプタイト材料は、アルミニウムおよびリチウムを含むベータ水晶の緻密な誘導体である極めて整然としたリチウム・アルミノシリケート ガラス・セラミックを基づいている。粒子サイズを最小にし、かつ相互粒状微細ひび割れによるヒステリシスを低減するために、固溶体の結晶化を誘導する成核剤として、例えば2重量%を超える重要なチタニアが存在することもある。

好ましいベータ・ユークリプタイト固溶体は、化学量論的な LiAlSiO_4 ($\text{Li}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2=1:1:2$) と $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{SiO}_2=1:1:3$) との間にあり、成核剤 TiO_2 および、随意的に ZrO_2 は、副次的相 Al_2TiO_5 または ZrTiO_4 を生じさせる態様で付加され、前者は、熱膨張係数が小さいに関して好ましいものである。

このガラス・セラミックは本来、1つの軸、c軸に沿っては激しく負の、他の軸、a軸に沿っては穏やかに正の膨脹微結晶相を有し、かつ広い温度範囲に亘って機械的に安定であり、ヒステリシスまたは物理的特性低下をほとんど示さない。

重量パーセントにおける適当なガラス・セラミックの組成範囲は下記の通り。
 SiO_2 43~55%, Al_2O_3 31~42%, TiO_2 2~6%,
 ZrO_4 0~4%。

本発明のベータ・ユークリプタイトは、好ましくは $-30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と $-90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ との間、より好ましくは $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と $-75 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ との間、さらに好ましくは $-55 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数を備えた材料である。

この程度の負の膨脹性を備えた材料を作成するために、ベータ・ユークリプタイトは、 AlO_4 および SiO_4 正四面体を形成するのに極めて高度に調整されなければならない。これは、結晶化された相を 1300°C に近い最高温度で少なくとも3時間、好ましくは4時間加熱することによって達成される。上記ガラ

スのひび割れを防ぐために、結晶化の間、 5×10^{10} ポアズ近辺の望ましい粘度を維持する温度範囲を通じて上記ガラスを加熱するのが必要な温度スケジュールが用いられ、これによって歪みおよびひび割れが阻止される。

従来のベータ・ユークリプタイトは、厚板の形では得られず、薄い被膜または砕かれた粉末として用意されていた。所望のサイズ（長さ数センチメートル）のガラス・セラミック基板を作成するためには、ある種の安定性を備えたガラスが必要となる。熔融されたガラスは型に入れられて、例えば厚さ0.5インチ（12.5 mm）未満の薄板にされ、金属製テーブルまたは型で確実に急冷される。このガラスは約700°～800℃の温度で数時間アニールされ、次いで徐冷されて望ましくない応力を回避する。

ベータ・ユークリプタイトの具体例

具体例 1

重量%で50.3%の SiO_2 、36.7%の Al_2O_3 、9.7%の Li_2O および3.3%の TiO_2 があるつば内で1600℃で熔融され、次いでこのガラスは冷たい鋼鉄製板の型に入れられて厚さ約0.25～0.5インチ（6.25～12.5 mm）のディスクを形成する。この板は棒に切断され、300℃/時で715℃に、140℃/時で765℃に、300℃/時で1300℃に加熱され、この温度に4時間保たれ、次いで炉の冷却速度で数時間100℃未満まで冷却される。

第6図は、具体例1の材料組成の2インチ（50 mm）サンプルの熱膨張測定結果を示し、 $-78 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ （25°～150℃で測定）の負の平均膨脹係数と、加熱曲線と冷却曲線とが極めて類似していることとから明らかなように、適度なヒステリシスレベルとを示している。

具体例 2

重量%で49.0%の SiO_2 、37.1%の Al_2O_3 、9.6%の Li_2O および4.3%の TiO_2 があるつば内で1600℃で熔融され、次いでこのガラスは冷たい鋼鉄製板の型に入れられて厚さ約0.25～0.5インチ（6.25～12.5 mm）のディスクを形成する。この板は棒に切断され、300℃/時

で715℃に、140℃/時で765℃に、300℃/時で1300℃に加熱され、この温度に4時間保たれ、次いで炉の冷却速度で数時間100℃未満まで冷却される。冷却された棒は、800℃で再加熱されかつ室温に冷却される4回の温度サイクルにさらされて、ヒステリシスが最小になった。

具体例3

具体例2に等しい組成のものが、冷却に先立って1300℃に0.5時間保たれることを除いては同じ条件で処理され、さらなる加熱サイクルにはさらされなかった。

第7図は、具体例2および3の材料組成の熱膨張測定結果を示す。具体例2は、 $-52.8 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ (25° ~ 150℃で測定) の負の平均膨脹係数と、加熱曲線と冷却曲線とが極めて類似していることから明らかなように、ヒステリシスが無いことを示している。具体例3は同じ温度範囲に亘ってヒステリシスを伴わないゼロ膨脹を示している。

所望の負の膨脹係数を得るためには、1300℃の最高温度を約3~4時間保たれることが好ましく、良く整列した結晶相が得られる。1300℃に0.5時間保たれただけの具体例3の材料は、膨脹係数がゼロで、かつ未だに整列していないことが明らかである。

熱のリサイクル工程は、満足し得るヒステリシス特性を得るために必須ではない。しかしながら、1~4回の熱のリサイクル工程は有益である。加熱速度は約300℃/時であり、上記棒は各サイクルにおいて約1時間800℃に保たれる。

第1図を参照すると、本発明の第1の実施の形態が示されている。光ファイバ反射格子素子20は、ベータ・ユークリプタイトのような負膨脹性材料からなる扁平なブロックから作成された基板22を備えている。紫外線によって誘発された少なくとも1つの反射格子26を書き込まれた光ファイバ24は表面28上に取り付けられ、この表面の両端の点30および32において接合されている。上記ファイバが常に一直線でかつ上記負膨脹による圧縮を受けず、したがって上記ファイバが常時張力を受けていることが重要である。ファイバは添着される以前に、図示のように錘34を用いることによって、管理された張力が与えられた状

態で配置される。張力の適切な選択により、ファイバは、予測されるすべての使

用温度において圧縮状態にならないことが保証される。しかしながら、ファイバは、予測されるすべての使用温度において張力を受けた状態となる。特定の用途における負膨張を補償する張力の必要な度合は、当業者によってすでに計算済みである。

接合材料は、例えばエポキシ接合剤のような有機ポリマー、例えばガラス粉のような無機フリット、セラミックまたはガラス・セラミック、または金属が良いようである。1つの実施の形態においては、ファイバが紫外線でキュアされたエポキシ接着剤により基板に留められる。機械的接合手段を用いることも可能である。

一般に、光ファイバ反射格子はファイバを囲む被覆材料に供給される。好ましい包装方法において、格子の各端部における基板への接合領域で被覆が剥がされるのに対して、ファイバの格子領域の被覆はそのままとされる。しかしながら、この素子は、接合部位間で完全に剥がされる被覆を備えることができる。被覆の除去は、2つの方法、すなわち、非接触、非化学的皮剥き機構のうちの1つ、または従来の化学的皮剥きによって達成可能である。

他の実施の形態である第2図においては、ファイバは基板に直接接合されていない。例えばガラスまたはセラミックのような、基板とは異なる材料から作成された接合パッド40、42が基板の両端に接合される。ファイバ26は、点44、46において上記パッドに取り付けられる。基板を直接ファイバに接合する場合は熱膨張に大きなミスマッチがあるので、パッドをファイバに接合する場合の接合特性の方が優れている。適当なパッド材料は、例えば -50×10^{-7} と $+5 \times 10^{-7}$ との間、好ましくは約 -20×10^{-7} という、ファイバと基板との中間の熱膨張係数を有する。これに代わり、ファイバに近い膨張係数を有する溶融シリカを用いてもよい。上記パッドは、熱的ミスマッチおよびファイバの張力の双方によって誘導されるこの結合部の応力が広い領域に広がるのを許容して、ひび割れおよび分離の機会を低減する。ファイバとパッドを接続するための接合材料は、例えばエポキシ接合剤のような有機ポリマー、例えばガラス粉のような無機

フリット、セラミックまたはガラス・セラミック、または金属のような、ファイバを基板に直接取り付けののに用いられた接合材料と類似する。

他の実施の形態である第3図においては、基板材料22の負膨脹がファイバに対するクランプ力を生成する。基板の小高い部分54、56に形成された孔または溝50、52であり得る結合部は、ファイバよりも極めて僅かに細いギャップが室温で基板に形成される。第4図を参照すると、予測されるいかなる使用温度よりも温度を低くすることによって基板が膨脹し、ファイバ24の溝50内への挿入が可能になる。次に基板を暖めると、基板が収縮して、ファイバを溝内に保持するクランプ力が生成する。

他の実施の形態である第5図においては、ファイバ24は、点30、32において基板に接合され、その間の部分60は低モジュラスのダンピング材料62で緩衝される。例えばファイバを取り囲むシリコンゴム被覆またはシリコンゴムパッド、天然または合成ゴムまたはそれらの混合物のような、ファイバと基板との間の低モジュラスのダンピング材料は、機械的衝撃または振動のような外乱からファイバ反射格子を保護する。ファイバの撓みも最小になる。1つの実施の形態においては、低モジュラス材料はファイバと基板とに接着される。

ファイバを張力をかけて取り付けると、この素子の光学的特性（例えば格子の中心波長）が変化する。このことは、反射格子が書き込まれた素子に張力の原因となるバイアスをかけることによって実行でき、あるいは、反射格子が書き込まれていないファイバ、例えばゲルマニアをドーブされたシリカファイバに張力をかけて取り付け、次いで、この素子内の同じ位置に格子を形成するためにこのファイバを紫外線光を照射することによっても実行できる。

本発明の典型的な実施の形態においては、中心波長の感温性は約0.0125 nm/℃であり、中心波長の応力感度は9 gの張力について0.125 nm変化し、裸のファイバは125ミクロンの外径を有し、被覆されたファイバの外径は250ミクロンである。ファイバの強さは200 kpsiを超え、したがって極めて高い信頼性を有する。

ベータ・ユークリプタイト基板上の非感熱化された格子の具体例

光屈折性・感光性ファイバであるコーニングSMF-228ファイバ内に格子が書き込まれ、かつこのファイバは、100気圧の水素室内で1週間水素処理が

なされた。このファイバを水素室から取り出した後、長さ約30mmの被覆が機械的皮剥ぎによって取り除かれ、このファイバに240nmのレーザーが照射されて格子を生成した。次にこのファイバは、実質的に具体例2の方法によって用意されたベータ・ユークリプタイト製基板上に、紫外線でキュア可能なエポキシ接着剤を用いて10kpsiの張力をかけて取り付けられた。組み立てられた格子は125℃で2時間加熱され、残存している水素が放散され、紫外線で誘発された安定性の低いトラップが除かれる。ファイバは-40℃と+125℃の間の熱サイクルにさらされた。参照ファイバには、基板に添着されないこと以外は正確に同じ処理が施された。格子の中心波長（第8図）は、基板に取り付けられていない場合は、-40℃から+125℃までに約1.9nmだけ変化したが、基板に接合されている場合は、僅かに0.2nmだけであった。

以上、紫外線光で誘発された格子について記述されてきたが、本発明は、他の感熱性素子の包装にも適用可能である。例えば、光ファイバカブラおよび光導波路も、負膨脹性基板に接合することによって非感熱化することが可能である。

光ファイバ溶着カブラは、2本またはそれ以上のファイバがそれらの長さに沿って1点またはそれ以上の点で溶着され、基板に取り付けられる。このようなカブラは、幾許かの熱的非安定性に起因して感熱性を有する。特に、感熱性を有するのは、干渉効果が用いられる両円錐状にテーパが付されたカブラ、例えばマッハ・ツェーンダー干渉計である。このようなカブラは、具体例2に記載されたベータ・ユークリプタイトのような負膨脹性基板に取り付けることによって非感熱化が可能である。第9図を参照すると、2本のファイバ74, 76が取り付けられた負膨脹性基板72を含む溶着両円錐カブラ素子70が示されている。2本のファイバは領域78, 80において溶着されている。ファイバは基板に両端に近い部位82, 84において、上述した光ファイバ反射格子と同様の態様で接合されている。

導波路は、例えば光ファイバまたは平面基板内に画成され得る。このような導

波路は、幾許かの熱的非安定性に起因して感熱性を有する。このような導波路は、具体例2に記載されたベータ・ユークリプタイトのような負膨脹基板に取り付けることによって非感熱化が可能である。第10図を参照すると、負膨脹性基板

9

2を含む平面導波路素子90が示され、この基板上に、当業者が周知の方法によって平面導波路96が内部に作成された材料層94が接着により取り付けられている。導波路材料は、例えばゲルマニア・シリケートのようなドーブされたシリカ、その他の適当なガラス組成物、ポリマー、およびレーザーダイオードのような利得を備えた半導体を含む半導体となし得る。

本発明の素子は、完全に受動システムであり構造的に簡単で、非感熱性を証明する。この素子は、衝撃および振動に耐え、熱的に安定な温度補償された光学素子であるために、その製法は有益である。

本発明の負熱膨脹性基板は、先駆物質のガラス体を熱処理して負熱膨脹に寄与する結晶および微小亀裂を形成することによって形成されたガラス・セラミック体を含む。形成された結晶および微小亀裂は、約 $-20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ から $-100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ までの範囲の熱膨張係数を有する。異方性の熱膨脹特性を備えた、形成された結晶は、 $5 \mu\text{m}$ より大きい結晶サイズを有するベータ・ユークリプタイトであることが好ましい。本発明の好ましい成核結晶は Al_2TiO_5 である。

負熱膨脹性ガラス・セラミックを作成し、かつこの負膨脹性を誘発させる本発明の方法は、先駆物質のガラスを、異方性結晶が内部に形成するのに十分な温度で十分な時間熱処理するステップを含み、この異方性結晶は、微小亀裂がガラス・セラミック内に形成するように冷却することによって応力を生じさせるのに十分な結晶粒のサイズを有する。

本発明のガラス・セラミックおよびその先駆物質は、8.5～11.5重量%の Li_2O と、34～43重量%の Al_2O_3 と、42～55重量%の SiO_2 と、3.2～5.0重量%の TiO_2 と、0～2.0重量%の B_2O_3 と、0～3.0重量%の P_2O_5 である。本発明のより好ましいガラス・セラミックおよびその先

駆物質は、9.5～10.5重量%の Li_2O と、37～41重量%の Al_2O_3 と、45～50重量%の SiO_2 と、3.5～4.3重量%の TiO_2 と、0～2.0重量%の B_2O_3 と、0～3.0重量%の P_2O_5 である。

本発明の組成物は、溶融され次いでガラスディスクに成形された。これらガラスディスクは厚さが少なくとも1mmの細長い基板に切断され、次に熱処理（セラ

ミック化）されて負熱膨脹性セラミックを形成した。

シリカ成分のモル比を1：1：2から1：1：2.5に増やすことによって、著しく改良されたガラスの安定性が得られた。成核剤として4.5%を超えるチタニアを用い、かつすべてのチタニアがタイライト (tielite) として沈殿し得るようにアルミナを比例して増加させると、有効な組成物である88KJX（またはKGV）は、約90重量%の1：1：2.5ベータ・ユークリプタイト固溶体と10重量%のタイライトになった。この組成物は、優れたガラス安定性をもたらし、厚さ約2cmの連続したディスクが、何等の内部失透を伴わずに誘導溶融器から成形された。アルミニウム・チタネートの同様のパーセンテージを有する化学量論的な1：1：2ベータ・ユークリプタイトでも、表面の失透のみをもって誘導溶融器から成形可能であり、これは、アルミニウム・チタネートの代わりにチタニアのみが添加された純粋のベータ・ユークリプタイトがディスクとして注型されたときに完全に失透したのに対して鋭いコントラストをなしている（88KSA対KSE）。表1は、本発明の組成物と、セラミック化スケジュール（熱処理スケジュール）と、熱膨脹係数と、M. O. R強度とを表している。

表1:組成

88	JYV	JYN	JYY	JZI	----->	KCG	KFO	KQJ
SiO ₂	46.2	45.5	43.8	50.0		50.8	50.6	46.8
Al ₂ O ₃	39.4	38.9	37.5	36.5		35.3	35.2	37.8
Li ₂ O	10.6	10.4	7.7	9.6		8.8	10.3	9.9
ZnO	-	-	7.2	-		-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-		-	-	-
B ₂ O ₃	-	-	-	-		-	-	0.9
Na ₂ O	-	-	-	-		1.0	-	0.2
TiO ₂	3.8	5.2	3.8	3.8		4.1	1.9	4.3
ZrO ₂	-	-	-	-		-	1.9	-
セリウム/酸化セリウム	750-2, 850-4	750-2, 850-4	750-2, 850-4	750-2, 1300-4	750-2, 1100-4	1100-2, 1300-4	675-2, 1300-4	*AVCセリウム 1300°C-4時間
α (R.T.-150°C)	-	-	-	-70x10 ⁻⁷ /°C	3x10 ⁻⁷ /°C	-	-	-

*715と765の間140° /時間

表1: 組成 (続き)

88	KGV	----->	KQZ	KSA	KSE	KXU	----->	KXV
SiO ₂	48.0		38.3	43.1	45.6	48.5		48.7
Al ₂ O ₃	38.1		43.2	41.9	40.5	37.9		37.8
Li ₂ O	9.6		11.4	10.8	11.4	9.6		9.7
ZnO	-		-	-	-	-		-
P ₂ O ₅	-		2.9	-	-	-		-
B ₂ O ₃	-		-	-	-	-		-
Na ₂ O	-		-	-	-	-		-
TiO ₂	4.3		4.3	4.3	4.3	3.9		3.8
ZrO ₂	-		-	-	-	-		-
(Al ₂ TiO ₅)	(9.8)		(9.8)	(9.8)	(9.8)	(9.0)		(8.5)
セラミック化スケジュール	AVC→ 1300°-4時間	→ 1200°-時間 or 1300°-1/2時間	AVC→ 1300°-4時間	AVC→ 1300°-4時間	- 765-2, 1300-4	765-2, 1300-4	765-2, 1200-4	765-2, 1200-4
α(R.T.→150°C)	-51x10 ⁻⁷ /°C	-3x10 ⁻⁷ /°C	-40x10 ⁻⁷ /°C	-75x10 ⁻⁷ /°C	- -70.4x10 ⁻⁷ /°C	-2.5x10 ⁻⁷ /°C	-73.4x10 ⁻⁷ /°C	-2.8x10 ⁻⁷ /°C
M.O.R.	600 psi	--	--	--	- 6400 psi	--	5800 psi	--

*715と765の間140°/時間

成核剤として単にチタニアまたはチタニアとジルコニアの組合わせをベータ・ユークリプタイト形成組成物に添加して、ユークリプタイト・シリカ (1 : 1 :

2から1:1:3まで)を結合する項における重要な観察の1つは、1:1:2から1:1:3にすることによって改良されるガラスの安定性を考慮していなかったことであり、すべての組成物は結晶化に際して激しくひび割れた。この現象を防止するために、チタニアの量に対してモル比において過分のアルミナが成核に用いられた。この原理を実行すると、約10.5重量%以下の Li_2O を含むガラスは、亀裂が僅かしかない状態で、かあるいは亀裂のない状態で、厚さ1~2cmの円板に成形されかつセラミック化されることが観察された。一方、10.5重量%を超える酸化リチウムは、失透を避けるために圧力をかけなければならなかった。それにも拘らず、このような円板から切断された棒は、大きな亀裂なしに容易に結晶化が可能であった。1:1:2.5の理論量におけるかつアルミナとチタニアが過剰である最も堅実な組成物は88KJXであった。この組成物のアルミニウム・チタネートがより少ない変形、すなわちKXUおよびKXVも、特にCTE(熱膨脹率)が88KJXよりも負である点で興味深いものであった。

修正されたAVC(自動粘度制御)熱サイクルを用いることによって、過アルミナ組成物における大きな亀裂を低減または排除することが可能ことが判明した。この熱サイクルは、核形成に対応する720~765℃の範囲において加熱速度を通常の300℃/時から約140℃/時に減速することを含む。これは、765℃に2時間保持する核形成を用いて修正することができた。

常に負熱膨脹係数を与える最高温度は1300℃であることが判明した。この温度に4時間保持することが必要であった。奇妙にも、1000℃, 1100℃, 1200℃のようなより低い温度では、あるいは1300℃であっても、たった1/2時間では、負熱膨脹係数がゼロに近く、著しい負にはならなかった。第7図は、1300℃に1/2時間保持したものと、同じ温度に4時間保持したものの熱膨脹係数の差、ほぼゼロと、 $-50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ とを劇的に示している。明らかに、ゼロに近い熱膨脹はX線回折で計算された平均膨脹($2\alpha_a + \alpha_c$)/3または $-4 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ に近似している。

走査型電子顕微鏡(SEM)による観察に先立って、本発明のガラス・セラミ

ックの研磨された表面を弗化水素酸でエッチングすると、1300℃に4時間保持したサンプルにおいては、微小亀裂の集中的網状組織を示す顕微鏡写真が得られる（第11a図および第11b図）。1100℃に4時間保持したサンプルにおいては、僅かながら独立した亀裂が見られる（第12a図および第12b図）。したがって、微小亀裂がバイアスで誘発される現象が、本発明の強い負の熱膨張の主な原因であると信じられている。溶融開始温度よりも100°低い1300℃のような高温において結晶化が維持されることによって、二次的な粒子成長により結晶サイズがある直径にまで増大するにつれて、限界サイズに達する。これが下記の理論で、下記のCTEの測定方向においてc軸に方向づけられた結晶に向かう負の膨脹偏向を生む。もし結晶サイズが、5から10ミクロンのように十分大きいと仮定すると、隣接する粒子のa軸とc軸とがほぼ平行な結晶境界に沿って強い応力とその結果の歪みとが生じる。結晶サイズが大きすぎると、蓄積された弾性エネルギーによって、異方性の歪みの不整合（ $\alpha_a - \alpha_c$ ）dDTが亀裂を生じさせる。a軸に沿う正常の正の熱膨張係数の作用で冷却時に収縮し、これが微小亀裂のすき間によって大きく調整される。一方、c方向の膨脹は調整されず、したがって α_c よりも α_a に近い負のCTEの主な寄与者となる。かくして、細かい微小亀裂が、この材料における強い負の熱膨張係数の本質的な原因であり、亀裂のない β 石英またはベータ・ユークリプタイト構造におけるアルミニウムとシリコンの整列または不整列は原因ではないことが明らかになった。大きい亀裂を防止しかつ微小亀裂を誘発させるには、765℃に保つ核形成と、少なくとも1300℃に4時間保つ結晶化とを伴うセラミック化スケジュールが、88KJXのような標準的組成物およびその他の関連材料に対し効果的なことが判明した。最終的結晶化の温度を1320℃に上げると、通常の白い物質に代わり、 Al_2TiO_5 のルチルとコランダムへの分解によると推定できる、かつ容積変化を伴う、特性に多様性を示すクリーム色のガラス・セラミックが生成することも判明した。

最適の過アルミナ型組成物において、1300℃、4時間でセラミック化されたベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミックにおける正常な相の組み合わせは、ベータ・ユークリプタイトとタイライト（ Al_2TiO_5 ）である。この組

み合わせは、少なくとも16時間の800℃から1300℃までのすべての最高セラミック化温度において有効である。タイライト相は、チタニアとアルミナに濃縮された非晶相の分離から最初に結晶化される。この相の組合わせは、タイライトが明らかにコランダム Al_2O_3 およびルチル TiO_2 に比較して不安定になる1310℃またはそれ以上において分解を開始する。時折は、リチウム・チネート ($Li_2Ti_3O_7$) またはリチウム・チタノシリケート ($Li_2SiTi_3O_9$) も存在する。ベータ・ユークリプタイトは、 $Li_2O-Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (ユークリプタイト) - SiO_2 系の状態図に従って溶融が始まる少なくとも1350℃において安定である。この相は最後に完全に溶け、 $LiAlSiO_8$ (リチアスピネル) と液体になる。

チタニアのみを添加したベータ・ユークリプタイトとシリカとの間の結合時に、ガラス・セラミック組成物は、ベータ・ユークリプタイトとリチアとの組合わせを生じさせる。

本発明の顕微鏡組織は、本発明の負膨脹性ベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミックに重要な役割を演じると信じられている。相の組合わせのような通常の変数、各相の量および配分、および粒子サイズに加えて、これらベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミックは、粒子サイズが限界サイズに達すると、異方性膨脹の不整合により誘発された微小亀裂を現す。歪みの不整合が限界歪みエネルギー放出率を超える弾性エネルギーのレベルに導くと、蓄積されたエネルギーの自然の放出が微小亀裂 (microcracks) の形で現れ、微小亀裂の程度は蓄積されたエネルギーに比例する。

微小亀裂の網状組織は、三次元に連結した微小亀裂からなり、相の組合わせに固有の合成膨脹とは異なる熱膨脹率を導く。しかしながら、負の熱膨脹および負の度合いは量的には容易に確定できないが、c軸膨脹に向かって強力に偏向されている。

網状組織による負膨脹の作用は、特定相の異方性膨脹率と特に粒子サイズとに明らかに依存すると信じられている。粒子サイズがある限界値を超えただけでも、平均的なベータ・ユークリプタイト凝集体 $= 1/3 (2\alpha_a + \alpha_c)$ よりも負の膨脹が観測される。

ヒステリシスは、負膨脹性ガラス・セラミック基板の加熱と冷却との間の膨脹状態における差である。このようなヒステリシスの源は、残存応力と、相の不安定性と、相転移と、構造的整合／不整合転移を含む。

表2は、本発明の種々の組成物の種々の熱処理スケジュールにおけるCTEを示す。

表2. CTEデータ対セラミック化処理
($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$, 加熱/冷却)

セラミック化処理	88KJX	88KSA	88KXU	88KXV
1000°C-4時間	-2.6/-2.8	--	--	--
1150°C-4時間	-2.8/-2.9	+0.7/+3.1	--	--
1200°C-4時間	--	+0.6/+2.1	-4.4/-4.4	-4.7/-4.2
1290°C-4時間, 2x800°C	-31.1/-31.2	--	--	-49.5/-51.9
1300°C-1/2時間	-4.0/-3.8	--	--	--
1300°C-4時間, 2x800°C	-43.6/-43.8	-31.6/-53.5	-62.0/-61.4	-64.5/-65.1
1310°C-4時間, 2x800°C	-61.8/-62.0	--	-61.8/-66.7	-63.3/-69.2
1325°C-4時間	--	--	-82.4/-85.5	-86.9/-91.0
1300°C-4時間, 2x400°C	--	--	--	-52.2/-52.0
1300°C-4時間, 2x600°C	--	--	--	-51.7/-52.2
1300°C-4時間, 2x800°C	-43.6/-43.8	--	--	-49.6/-49.9
1300°C-16時間, 2x600°C	-63.9/-64.2	--	--	-68.1/-68.4
1300°C-16時間, 2x800°C	--	--	--	-64.3(加熱)

第12a図および第12b図は、 1100°C で4時間の熱処理後の88KJX (0.1%のHFで1分間エッチ)の走査型電子顕微鏡(SEM)による顕微鏡写真である。このサンプルには冷却によって微小亀裂が形成されるが、相互連結された微小亀裂の網状組織を形成するには至っていない。第12a図も、タイライト結晶に類似したサイズの独立した微小亀裂を伴った著しい異方性を有する細長いタイライト(Al_2TiO_5)結晶を示している。 1100°C で4時間の熱処理後、CTEは約 $-3.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ($20 \sim 100^{\circ}\text{C}$)である。表3はベータ・ユークリプタイトと Al_2TiO_5 との軸方向および集合体の膨脹係数を示す。平均線熱膨脹係数は、微小亀裂を考慮しない多結晶質の集合体の固有膨脹反応を反映している。 Al_2TiO_5 集合体と同様に著しい異方性を有するベータ・ユークリプタイトは、ある限界粒子サイズを超えると集中的な微小亀裂を

形成し、これがCTEを大きく変化させ、その大きさは、結晶の異方性熱膨脹係

数に加わる微小亀裂の程度に依存する。

表 3

結晶組織	ベータ・ユークリプタイト	Al ₂ TiO ₅
CTE($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	六方晶(6422) (25 $^{\circ}\text{C}$ -800 $^{\circ}\text{C}$)	斜方晶 (25 $^{\circ}\text{C}$ -1000 $^{\circ}\text{C}$)
α_c	-176	-26
α_a	+82	+118
α_b	+82	+194
体膨張	-12	+286
平均線膨張	-4	+95
密度(g/cc)	2.40	3.68

第13a図および第13b図は、1300 $^{\circ}\text{C}$ で4時間熱処理後の118KJXのSEM顕微鏡写真を示す。明らかに相互連結された微小亀裂の網状組織が約7~10 μm の粒子サイズと類似した大きさに形成されている。また、細長いAl₂TiO₅結晶が約5~10 μm の粒子間間隙に一様に分布している。1300 $^{\circ}\text{C}$ で4時間熱処理後の膨張係数は約 -50×10^{-7} (20~100 $^{\circ}\text{C}$)である。このCTEの値は、最高セラミック化温度に極めて敏感のようであり、1290 $^{\circ}\text{C}$ 、1300 $^{\circ}\text{C}$ および1310 $^{\circ}\text{C}$ で4時間熱処理後、それぞれ、約-31、-44および-62 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)と変化した。

第14a図および第14b図に示されたSEM顕微鏡写真は、88KSA (10重量%のAl₂TiO₅を含んだ理論量的ベータ・ユークリプタイト)からのものであり、1200 $^{\circ}\text{C}$ で4時間のセラミック化処理後であっても精細なAl₂TiO₅結晶を伴った3~5 μm の粒子サイズの極めて精細な微小亀裂の網状組織を有している。1200 $^{\circ}\text{C}$ で4時間であっても、88KSAの場合は、異方性膨張で誘発される応力が微小亀裂を生じさせるのに十分大きかった。明らかに、88KSAにおける粒子サイズは、微小亀裂が確実に生じる境界線である3~5 μm の範囲の粒子サイズのように極めて細かい。極端に細かいAl₂TiO₅粒子の分散は、微小亀裂の生成に関連する効果的な粒子成長を妨げる役割を演ずるようである。このような微細な微小亀裂の利点は、比較的高い強度を兼ね備える

負膨張を提供することである。

理論量的ベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミック (88KSA) にお

ける微小亀裂は、粒子サイズが臨界サイズよりも大きいサイズに成長しなければならないことを実現に導き、したがって Al_2TiO_5 成核剤の量は、より粗い顕微鏡組織を提供するために段階的に減らされた。88KJXおよびKSAが9.8重量%の Al_2TiO_5 を含むのに比較して、88KXUおよび88KXVはそれぞれ9.0および8.5重量%である。

第15a図および第15b図は、 $10 \sim 15 \mu m$ の粒子サイズと微小亀裂の網状組織とを備えた88KXUからの顕微鏡組織を示す。 Al_2TiO_5 結晶は、88KJX（第13a図および第13b図）のそれに比較してより大きく、かつまばらに分布している。 $1300^\circ C$ で4時間のセラミック化処理の後、KXUとKXVの双方は、表1に示されているように、 $-70 \times 10^{-7} / ^\circ C$ ($20 \sim 150^\circ C$)のCTEを有する。第16a図、第16b図、第16c図、第16d図は、118KJX、88KSA、88KXU、88KXVのSEM顕微鏡写真を比較したものである。微小亀裂の網状組織の大きさに大きな差があるにも拘らず、 $1300^\circ C$ で16時間かつ $2 \times 600^\circ C$ の熱サイクルでセラミック化された88KXVが約2000psiのMOR値を有することを除いては、強度はほぼ同じ（4～8kpsi）で、CTEの範囲は、118KJXの $-50 \times 10^{-7} / ^\circ C$ から88KXVの $-70 \times 10^{-7} / ^\circ C$ までである。 $600^\circ C$ の代わりに $800^\circ C$ の熱サイクルでは、強度は3600psiに増大する。

本発明によれば、粒子サイズが大きい程、微小亀裂が大きくなり、CTEは一層負になる。ベータ・ユークリプタイトと Al_2TiO_5 からなる完全な結晶相集合体は、セラミック化温度が $1000^\circ C$ のように低くても、CTEは $-3 \times 10^{-7} / ^\circ C$ である。前述のように、大きな負のCTEは、本発明のベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミックのように $1300^\circ C$ で4時間以上の臨界セラミック化処理後においてのみ得ることができる。CTEを左右する主要なファクターは、ガラス・セラミック内に形成される結晶の異方性熱膨張係数から誘発される微小亀裂によるものであることは明らかである。

表2においては、数種のベータ・ユークリプタイト組成物のCTEデータが、熱処理条件、特に最高セラミック化温度と時間に極めて強く依存することを示し

ている。例えば、88KJXは、1300℃で4時間後までは、集中的な微小亀裂の網状組織によってもたらされる大きな負膨脹性を示さない。1300℃/0.5時間では、CTEは僅かに負であり、これは多分、固有のベータ・ユークリプタイトとタイライトとの相集合体が、微小亀裂の網状組織からの何等の寄与も受けないからであろう。第12a図および第12b図に示されているように、1100℃/4時間の熱処理後、微小亀裂はすでに独立している。1300℃/2時間後に初めて、微小亀裂の網状組織で誘発された膨脹が著しく負になる。

88KJXよりも少ない Al_2TiO_5 を含む88KXUおよび88KXVは、1300℃/4時間のセラミック化後の-60から1325℃/4時間のセラミック化後の-80の範囲の負のCTE値となる。第15a図および第15b図ならびに第17a図および第17b図に示されているように、88KXUおよび88KXVにおける粒子サイズと微小亀裂の網状組織とは、第13a図および第13b図ならびに第14a図および第14b図にそれぞれ示されているKJXおよびKSAのそれよりもかなり大きい。

このCTEデータは、簡潔にいうと、大きな負の膨脹が、主として粒子サイズのその規模が依存する微小亀裂の網状組織から生成され、セラミック化温度と時間とによって大きく決定されると信じられていることに一致する。明らかに、効率的な核形成と Al_2TiO_5 分散質のような粒子の成長を制限するファクターは、微小亀裂を抑制する傾向がある。これは、粒子サイズを直線的に増大させる異方性歪みの不整合に一致する。

組成物の理論量もCTEも異方性を決定する。理論量的ベータ・ユークリプタイトは、1:1:2から1:1:3の範囲の固溶体内部で最も異方性である。

歪みの不整合に限界がある筈であり、したがって、特定の異方性に対する臨界粒子サイズがあるので、それを超えると微小亀裂の網状組織が形成する。88KJX(1:1:2.5)における限界粒子サイズは、1300℃/4時間の熱処理後初めて達成される約7~10 μm のように見える。勿論、より高い温度とより長い時間によって、より大きい微小亀裂サイズが、したがって、より負の膨脹が導かれるが、 Al_2TiO_5 もまた分解してしまう。

過度の加熱を伴うことなく粒子サイズを増大させる他の方法は、88KXUおよび88KXVの場合に行なわれたように、成核剤のレベルを低下させることによって核形成効率を低減することである。かくして、1300℃/4時間のセラミック化によって、 $-65 \pm 5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲の所望のCTEが得られる。88KXUおよび88KXVでは、600～800℃の熱サイクルによる微小亀裂の網状組織の安定化は、好ましい負膨脹性組織を提供する。

表4および表5は、セラミック化し、煮沸し、かつ800℃で4回の熱サイクル後の88KJXに関するCTEおよびヒステリシス (ppm) のリストである。

表4は、単独処理の結果を示し、3種類の処理の組み合わせは表5に示されている。

表4. 1300℃/4時間, 熱サイクル4x800℃, 脱イオン水で煮沸処理した88KJXのCTEデータ

セラミック化 (℃/時間)	サイクル nXT℃	H ₂ O 煮沸	CTE(25-100℃)	ヒステリシス(ppm)
			加熱/冷却	
1300℃/4	--	--	-45.0/-46.2	+7
1300℃/4	--	--	-46.1/-46.6	+4
1300℃/4	--	--	-45.9/-45.7	+2
1300℃/4	--	--	-48.3/-50.0	+14
			-46.3±1.4/-47.1±2.0	
1300℃/4	4x800℃	--	-48.6/-46.6	-11
1300℃/4	4x800℃	--	-48.4/-47.0	-7
1300℃/4	4x800℃	--	-49.9/-49.7	-1
1300℃/4	4x800℃	--	-50.1/-50.2	+1
			-49.3±0.9/-48.4±1.8	
1300℃/4	--	2h	-43.8/-56.9	+98
1300℃/4	--	4h	-47.7/-60.7	+97
1300℃/4	--	8h	-40.2/-58.3	+136
1300℃/4	--	20h	-40.7/-64.3	+177

表5. 88KJXのCTEにおける水煮沸と400℃～800℃の熱サイクルとの組合せ効果

セラミック化	H ₂ O 煮 沸	サイクル n×T℃ (煮沸後)	CTE(25-100℃) 加熱/冷却	ヒステリシス(ppm)
1300℃/4	2h	1x800℃	-48.8/49.0	+1
1300℃/4	4h	1x800℃	-53.7/-52.8	-7
1300℃/4	8h	1x800℃	-47.4/-49.1	+13
1300℃/4	20h	1x800℃	-50.9/-53.1	+17
1300℃/4	4h	1x400℃	-55.0/-57.0	+15
1300℃/4	4h	1x400℃	-51.7/-55.0	+24
1300℃/4	4h	1x400℃	-55.8/-57.3	+12
1300℃/4	4h	1x400℃	<u>-54.7/-57.1</u>	+18
			-54.7±1.8/-56.6±1.1	
1300℃/4	4h	2x400℃	-54.0/-55.6	+12
1300℃/4	4h	2x400℃	-52.7/-54.6	+14
1300℃/4	4h	2x400℃	-54.2/-56.2	+15
1300℃/4	4h	2x400℃	<u>-54.4/-56.1</u>	+13
			-53.8±0.8/-55.6±0.7	

脱イオン水内でのガラス・セラミック基板の煮沸は、明らかにセラミック化されたままのサンプルよりもヒステリシスを増大させているが、ガラス・セラミック基板に対する800℃の熱サイクルはヒステリシスを低下させる。

微小亀裂の網状組織が安定で、かつ20～800℃と同様に-40℃～+85℃のような温度範囲全域に亘って良好に反応することは重要である。特に、-40℃～+85℃の温度範囲に亘る使用において正確な寸法を保つように、直線的な加熱および冷却係数を有することが望ましい。

本発明のガラス・セラミック基板の負の熱膨張反応は、異方性材料の微小亀裂に起因すると信じられている。ベータ・ユークリプタイトおよびアルミニウム・チタネート (Al_2TiO_5) は異方性負膨張反応を有する多くの結晶例の中の2つである。ベータ・ユークリプタイトの六方晶の単位格子のそれぞれc軸に平行および直角な膨張係数、 α_{\parallel} (α_a および α_c) および α_{\perp} (α_c) は、表3に示されているような、 $-4.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (25～800℃) に等しい格子の平均線膨張係数を導き、これに対して、本発明の多結晶質ベータ・ユークリプタ

ベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミックに関して、微小亀裂で誘発されるCTEの負性は、最高 $\alpha_c = -176 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ に及ぶと信じられている。明らかに、微小亀裂の程度が集合体の冷却膨脹係数の大きさを左右している。粒子サイズが大きい程、微小亀裂の網状組織のサイズが大きくなり、CTEは α_c に向かって偏向する。

本発明は、さらにガラス・セラミックの熱サイクルを含んで、その信頼性と安定性を改善している。400℃を超える温度に加熱する行為は、多量の亀裂治癒を生じ、したがって無視できない膨脹ヒステリシスが起きる。かくして、CTE測定は、ステリシスの形成を避けるべく、約300℃近辺が必要とされる。そのとき、放散されていない残存応力により、100℃またはそれ以上のような低い温度における加熱中にさらなる亀裂が生じる。後者の場合、加熱中の膨脹曲線は著しい揺れを生じ、その結果、不変長さの増大を招く。寸法的不安定性およびより高い温度での処理工程中のヒステリシスを避けるように、600～800℃の熱サイクルによって上記残存応力を放散することが必要である。

微小亀裂発生・治癒反応を量的に特徴付ける最良の方法の1つは、ヤング率の音波共鳴試験法であると思われる。ASTM（米国試験・材料協会）C623-92には、ガラスおよびガラス・セラミックのヤング率を音波共鳴法によって測定する標準的な試験方法が記載されている。

ガラス・セラミックのサンプル（120×25×3mm、研磨済み）がシリカファイバによって懸架され、曲げ共振周波数が炉内で測定された。

熱サイクルに伴う微小亀裂発生・治癒は、曲げ（引っ張りと圧縮の平均）振動共振を観察することによって特徴を知ることができる。微小亀裂発生度合いが大きいかつ微小亀裂が大きい程、弾性率は低くなる。微小亀裂の網状組織内の結合度合いは、二次元的SEM顕微鏡写真を通して視覚化することは困難であるが、音波共鳴は微小亀裂を備えた物質の平均剛性を量的に測定することができる。

加工温度または使用温度に等しい高温にする少なくとも1サイクルは、不変長さの変化および／または膨脹ヒステリシスとして現れるヒステリシスを除去するのに必要のようである。

表6は、88KJXおよびKXVの加熱温度および熱サイクルに対する弾性率

表6は、88KJXおよびKXVの加熱温度および熱サイクルに対する弾性率を比較したものである。

表6. ベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミックの音波ヤング率対熱処理

組 成	熱処理	弾性率(10^6psi)	
		25°C	100°C
88KJX	なし(ガラス)	12.9	---
	1100°C/4時間	16.7	---
	1300°C/4時間	7.0	6.9
	1300°C/4時間, 1x800°C	8.1	7.9
	1300°C/4時間, 4x800°C	8.4	8.3
88KXV	1000°C/4時間	15.8	15.5
	1150°C/4時間	16.3	16.0
	1300°C/4時間	5.1	5.1
	1300°C/4時間, 2x600°C	5.3	5.2
	1300°C/4時間, 2x800°C	5.9	5.8
	1300°C/16時間, 2x600°C	4.0	3.9

-100°Cから+200°Cに亘るCTE測定が可能な差動膨脹計は、電気加熱および液体窒素の供給によって温度が制御される環境室に配置された。

第18図は、最高セラミック化温度に強く依存するKXVに関するCTEを示す。CTE値は、1290°C, 1300°Cおよび1310°Cにおいて4時間のセラミック化後、それぞれ-44.5, -52.4から-64.2 $\times 10^{-7}$ /°Cに変化する。言うまでもなく、正確かつ一定のセラミック化温度制御が決定的に重要である。このようにセラミック化に強く依存することから、セラミック化スケジュールの変化によってCTE値を合わせる正確な温度制御は簡単な事柄である。最高セラミック化温度を1310°Cよりも高くする最初の試みは極端な変形と、 Al_2TiO_5 のルチルとコランダムへの分解による変色(黄ばみ)とを招いた。より大きい負のCTEを得る目的のためには、1300°Cでの時間を長くすることが、より簡単であることが判明した。ベータ・ユークリプタイト粒子を粗くして微小亀裂をより大きくすると、負の値がより大きい熱膨脹係数が得られるようである。

KXVを1300°Cで16時間セラミック化した後、800°Cで2回の熱サイクルを実行すると、CTEは-40°Cから+85°Cに亘って $-67 \pm 2 \times 10^{-7}$

／℃の範囲になった（第19図）。これが本発明の好ましいガラス・セラミック基板である。

微小亀裂を備えたベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミックのヤング率について見れば、微小亀裂がより大きくかつ厳密なので、上記負膨脹性ガラス・セラミック基板の強度は低下していると予想される。強度は微小亀裂被害の程度を反映し、厳密性は微小亀裂の結合によって成長した「効果的な」割れ目によって決定される。

表7は本発明のMORデータを要約したものである。セラミック化処理、熱サイクルおよび脱イオン水内での煮沸の効果が示されている。

表7. ベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミックのMORデータ
(100の単位に丸められた)

No.	溶融	セラミック化 T°C/時間	脱イオン水煮沸 煮沸(時間)	熱サイクル (サイクルxT°C)	組成のMOR(psi)
88KJX	C*	1300/4	--	--	3,900
	1130+	1300/4	--	--	4,400
	1130	1300/4	--	2x800	8,100
	1130	1300/4	4	2x800	7,500
	1130	1300/4	20	2x800	8,600
	1130	1300/16	--	2x600	2,000
	1146	1300/4	--	--	3,700
	1146	1300/4	20	--	5,700
88KXU	C	1300/4	--	--	6,400
	1140	1300/4	--	--	4,000
88KXV	C	1300/4	--	--	5,800
	1141	1300/4	--	--	4,500
	1141	1300/4	--	2x800	5,300
	1141	1300/4	4	2x800	5,300
	1141	1300/4	20	2x800	5,800
	1141	1300/16	--	2x600	2,400
	1141	1300/16	--	2x800	3,600
	1141	1320/4	--	2x800	2,800
	1141	1320/16	--	2x800	2,900

* るつば溶融、2 lb

+ 誘導溶融、揺動、10 lb

成物は、1300℃で4時間の処理後約4～6 kpsiを示した。サンプルが800℃で2回の熱サイクルを受けると、強度は5～8 kpsiに増大した。88KJXサ

ンプルは、より高いレベル（約8 kpsi）を取り戻した。88 K J Xサンプルは、より粗い粒子組織を有する88 K X Vよりも高いレベル（約8 kpsi）を取り戻した。1300℃でより長い16時間セラミック化を行なうと、600℃の熱サイクル後であっても、MORは2～3 kpsiと著しく低下した。800℃で2回の熱サイクルを行なうと、強度は3.5～4.0 kpsiに回復した。1300℃/16時間でセラミック化され、かつ800℃で2回の熱サイクルを受けた88 K X Vは、CTEが-40℃から+85℃に亘って $-67 \pm 2 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲になり、これが本発明の好ましいガラス・セラミック基板である。

前述したように、基板を沸騰した脱イオン水内に配置すると、ヒステリシスとともに、CTEの負の値が増大した。ヒステリシスを低減するために、煮沸されたサンプルは800℃の熱サイクルを受けた。800℃の熱サイクル後、CTE値およびMOR値は水煮沸を行なわない場合とほぼ同じになった。

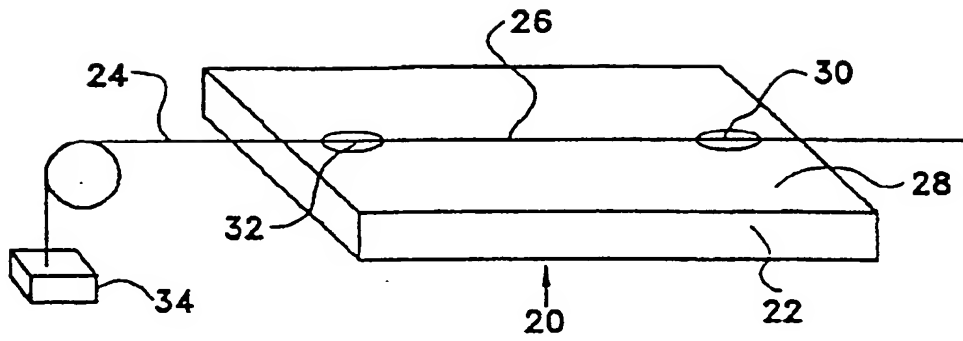
本発明の最適の基板は、基板の歪みを2インチ（50.8mm）の長さに亘って100 μm以下にする最適のセラミック化スケジュールによって、ヒステリシスが感知不能な状態で、-40℃から+85℃に亘って $-67 \pm 2 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ のCTEを有し、かつ特に少なくとも2000時間の温湿度条件（85℃/相対湿度85%）で最小の寸法的不安定性を有する。

組成、核形成レベルおよび熱処理条件を変えることによって、相当に広い範囲のCTEを有するベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミック基板が得られる。

1300℃・4時間近辺のセラミック化後のベータ・ユークリプタイト ガラス・セラミック基板の微小亀裂の網状組織の安定化は、700～800℃までの温度におけるCTEヒステリシスを除去するための600～800℃で1回または2回の熱サイクルを実行することによって達成できる。

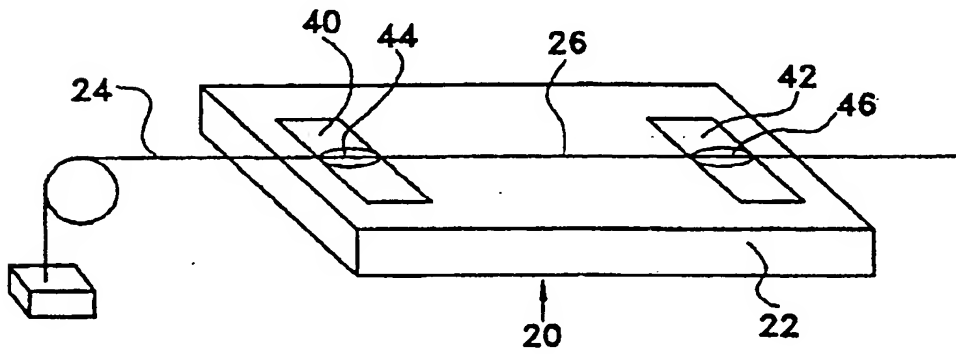
以上、本発明を好ましい実施の形態について説明してきたが、添付の請求の範囲によって規定された本発明の精神および範囲を離れることなしに、多くの変形、変更が可能なことは、当業者であれば認識されるであろう。

【図1】



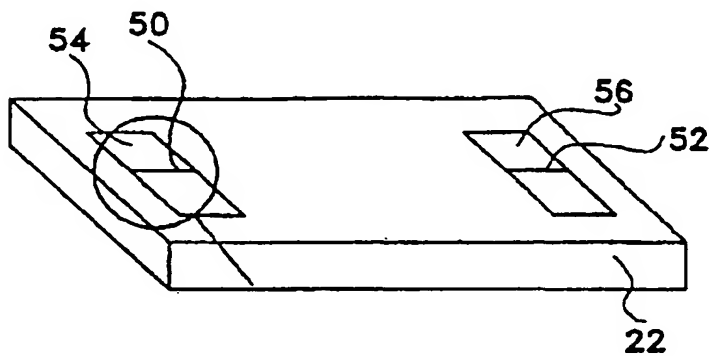
第1図

【図2】



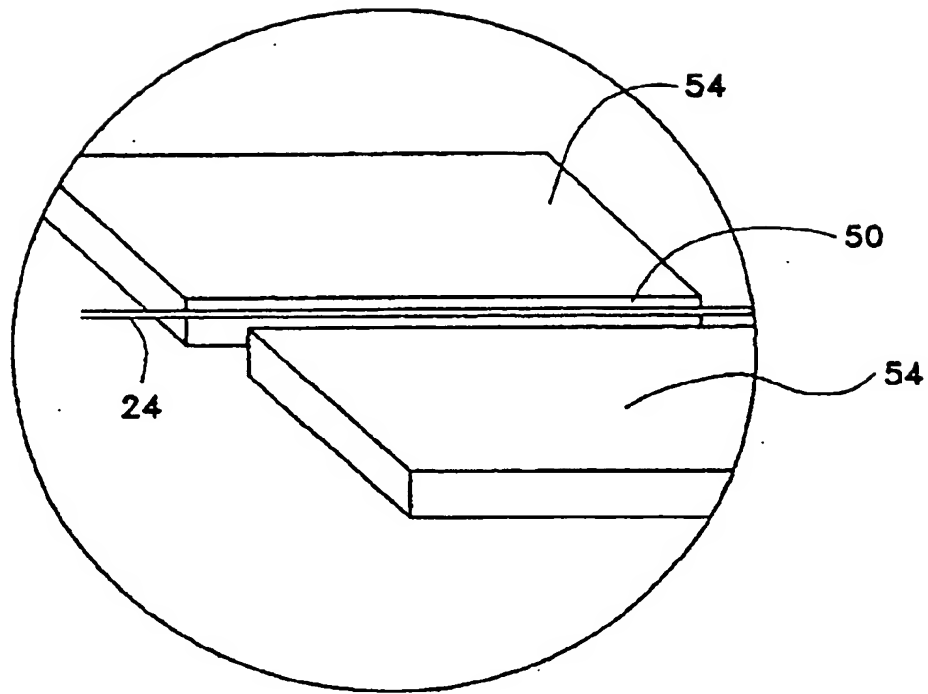
第2図

【図3】



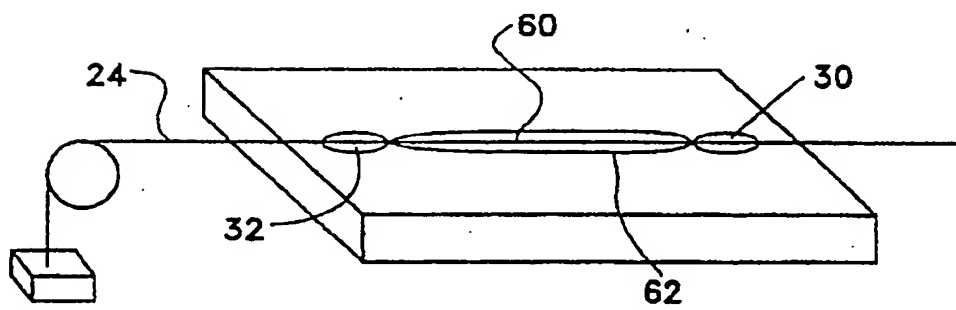
第3図

【図4】



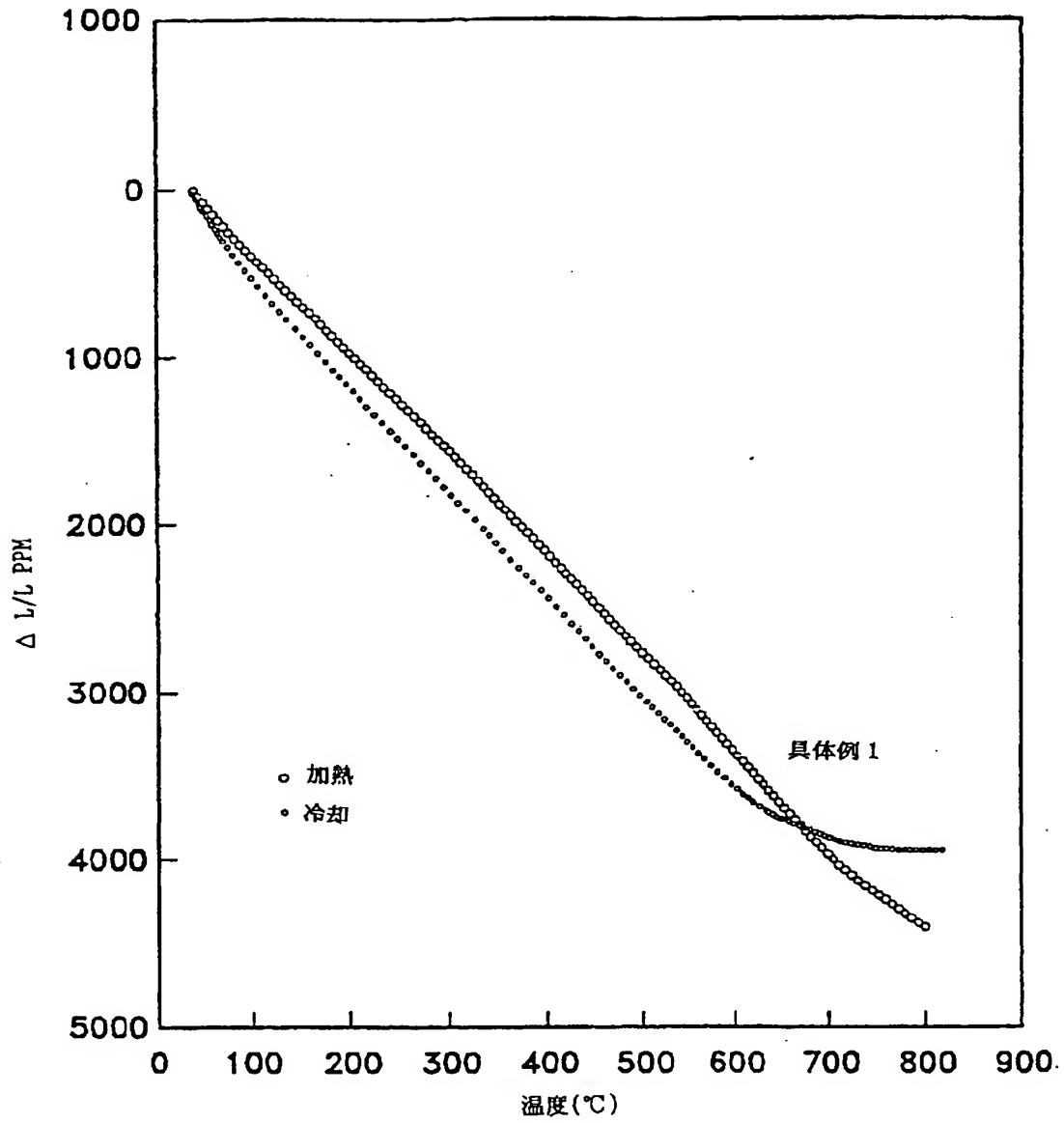
第4図

【図5】



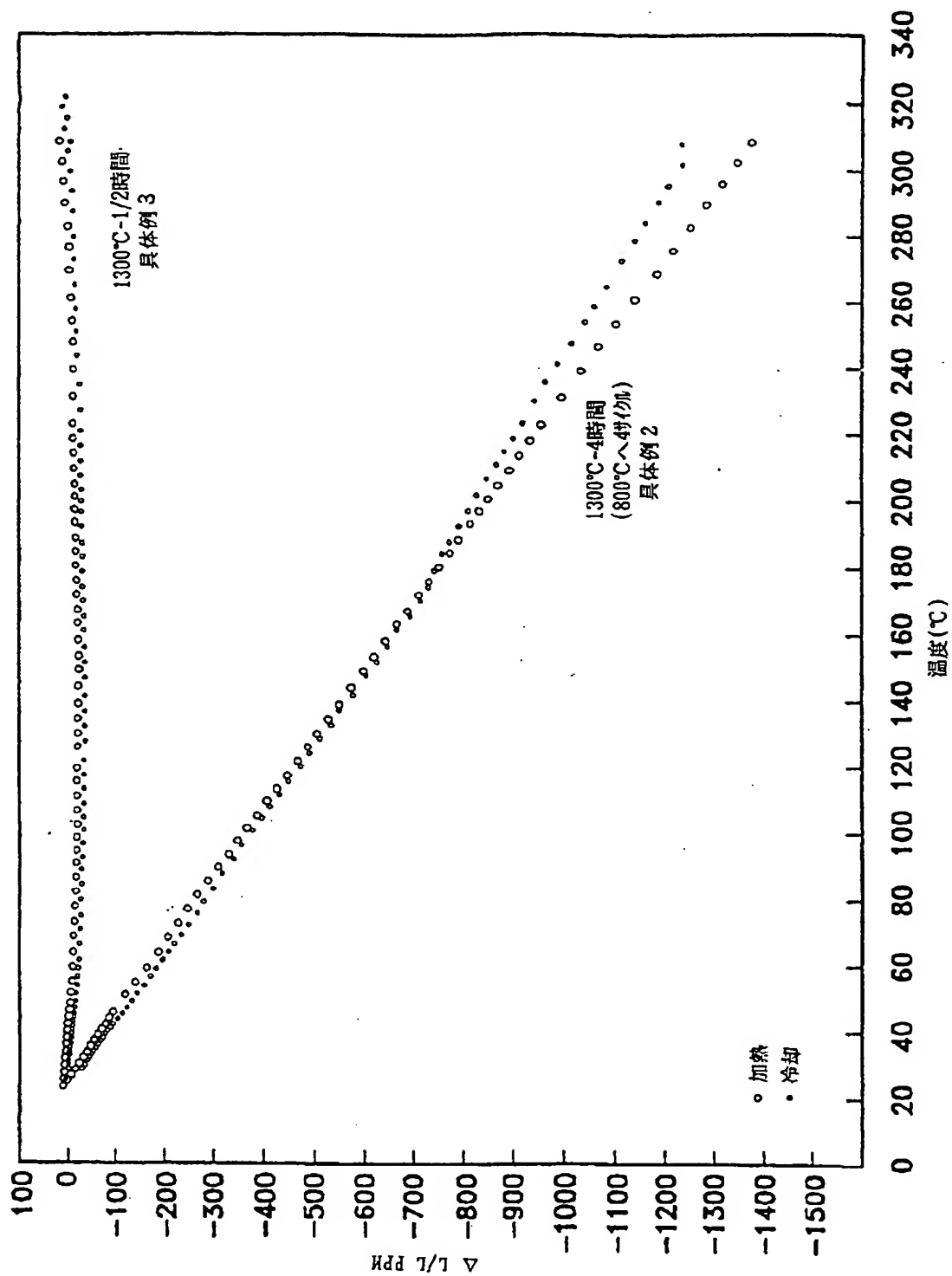
第5図

【図6】



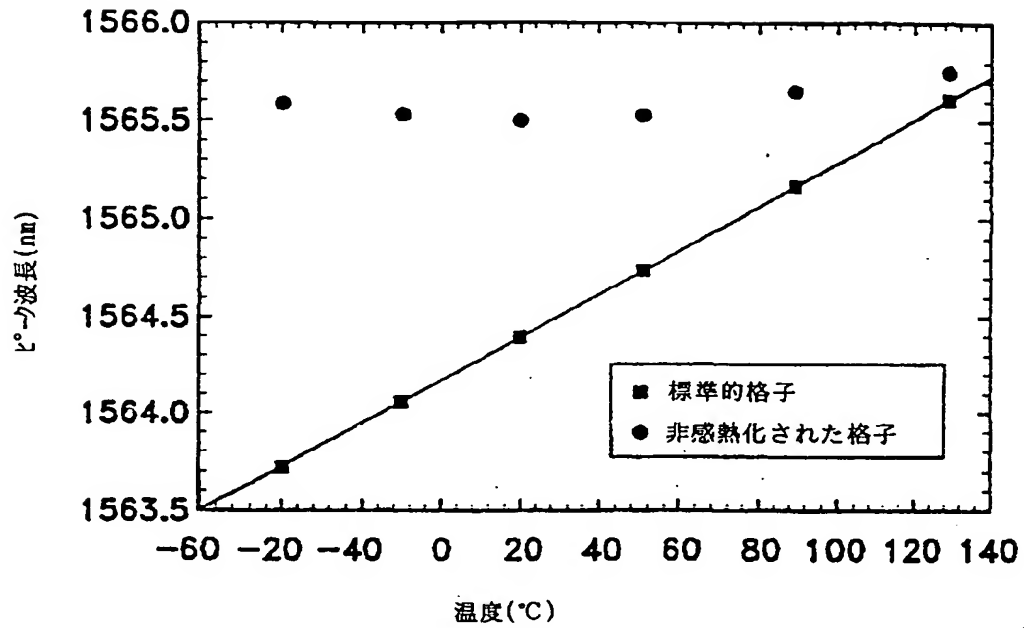
第6図

【図7】



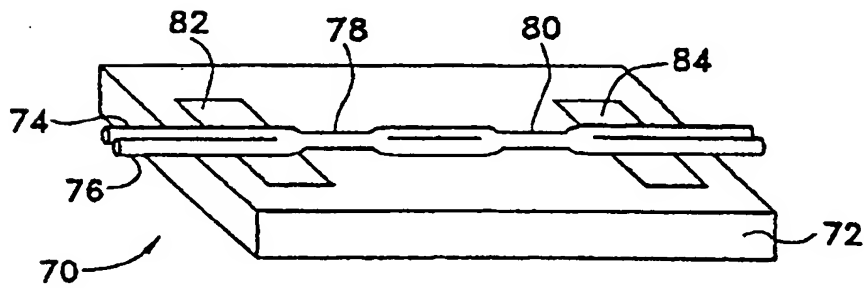
第7図

【図8】



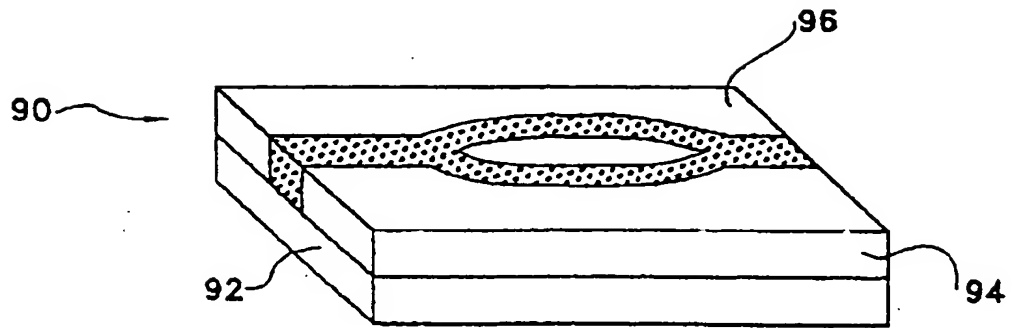
第8図

【図9】



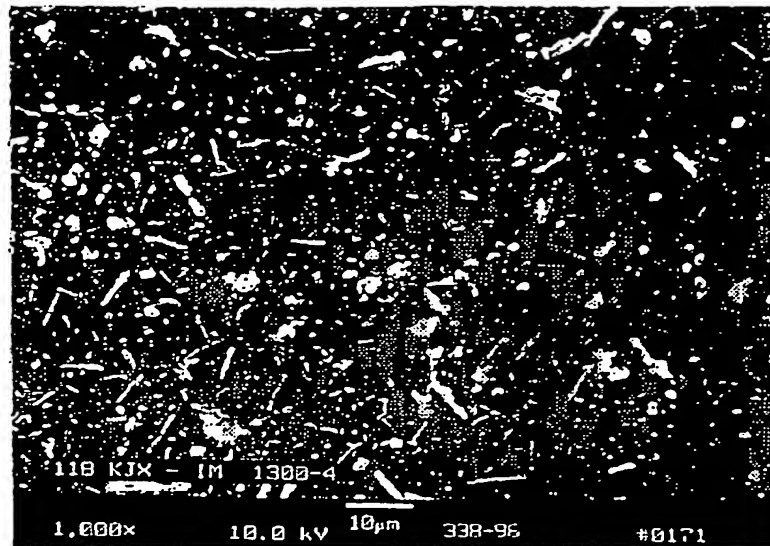
第9図

【図10】

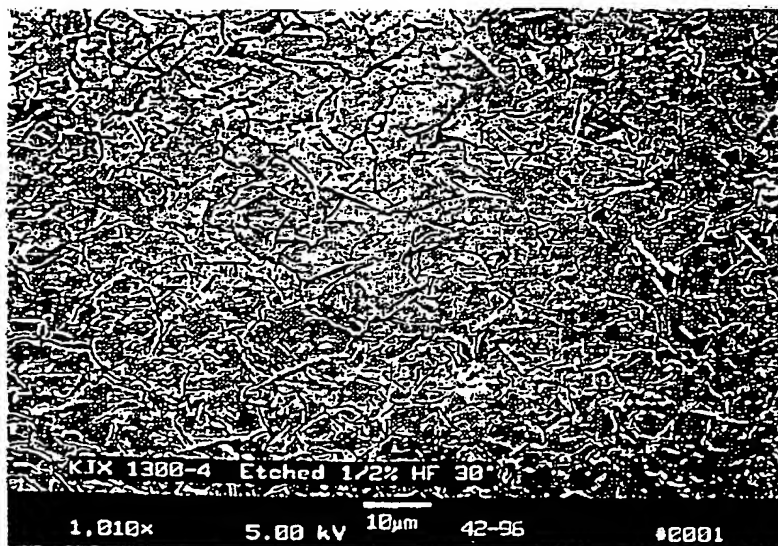


第10図

【図11】

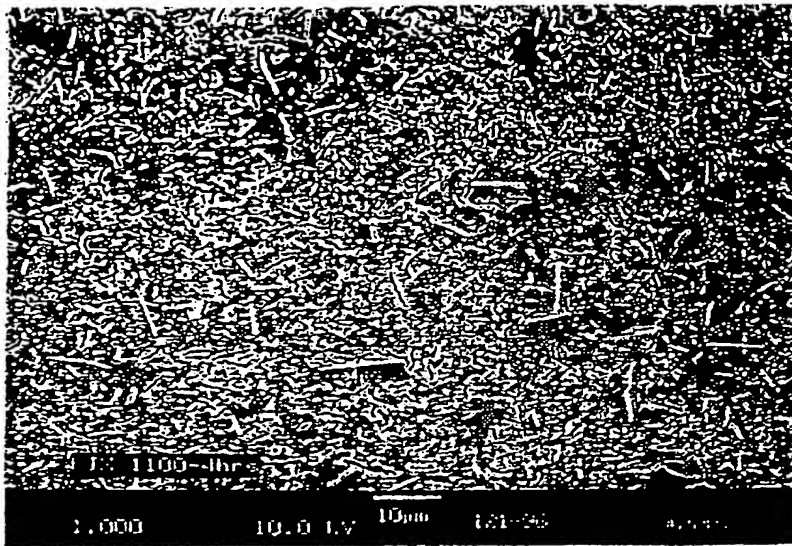


第11a図

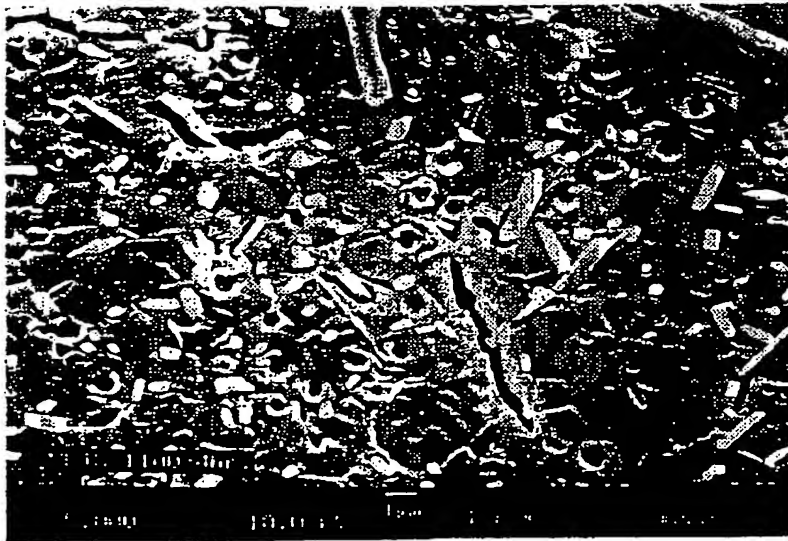


第11b図

【図12】

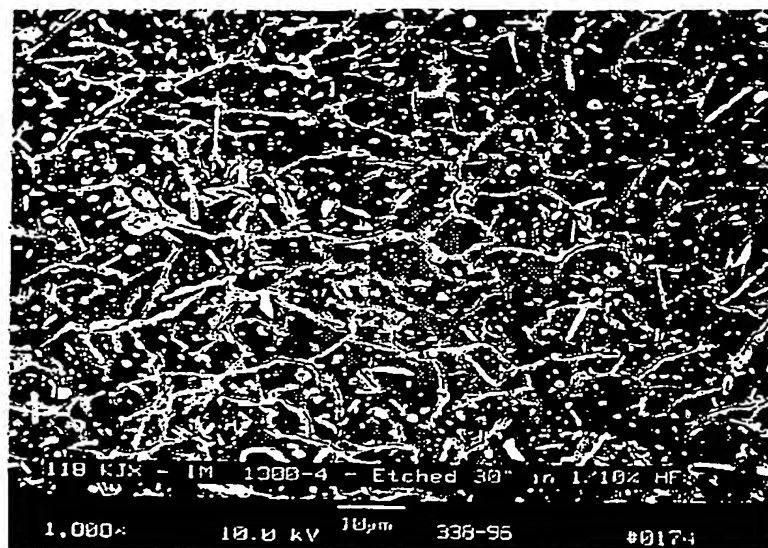


第12a図

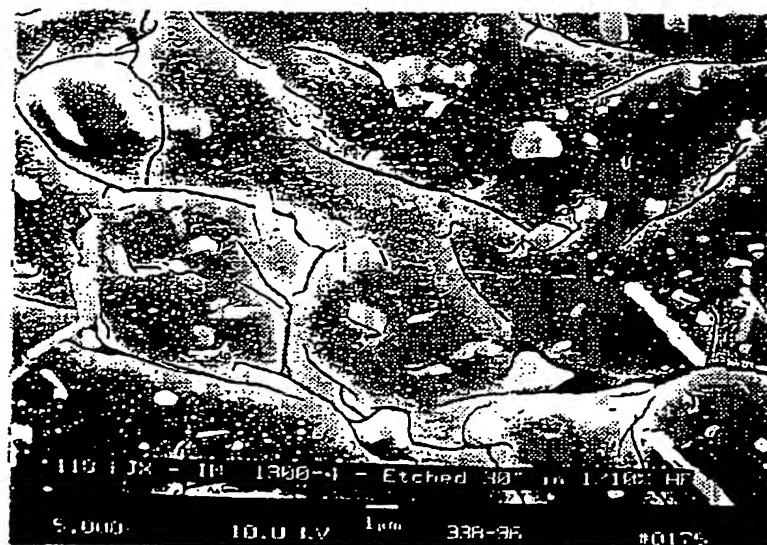


第12b図

【図13】

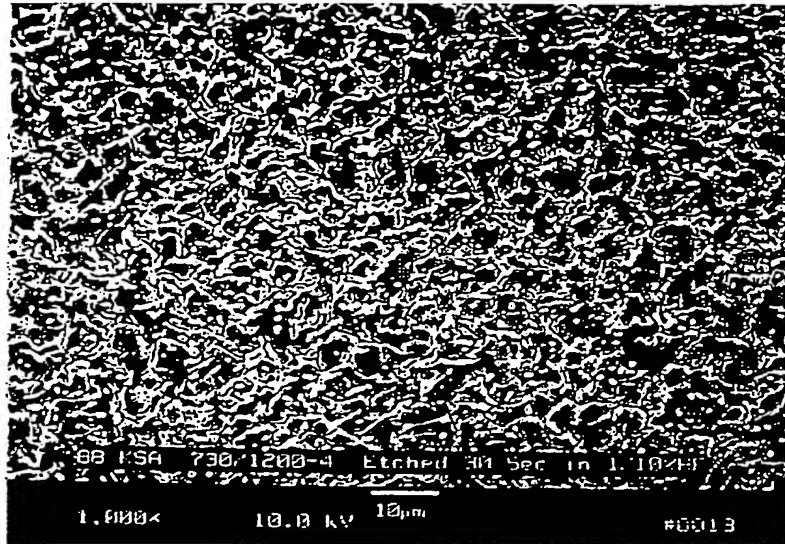


第13a図

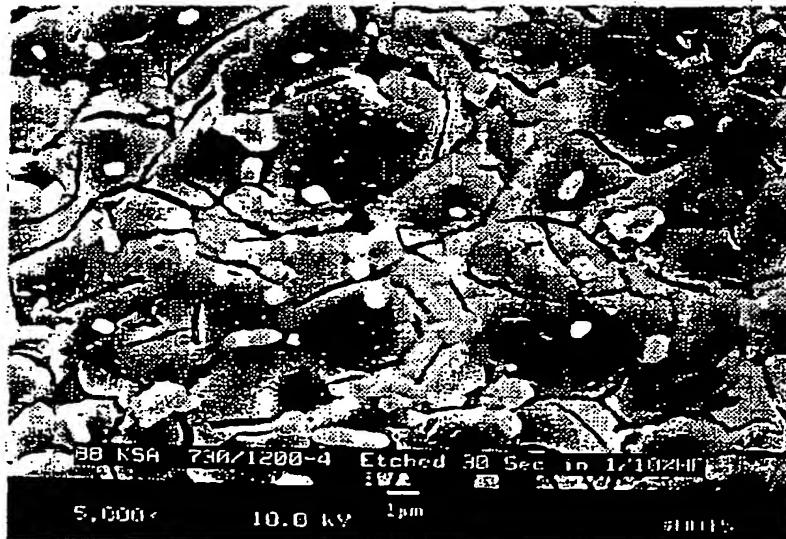


第13b図

【図14】

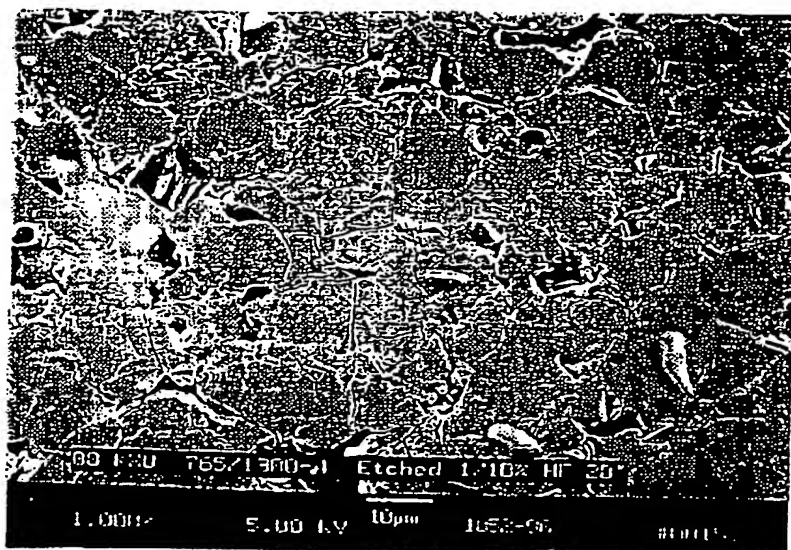


第14a図

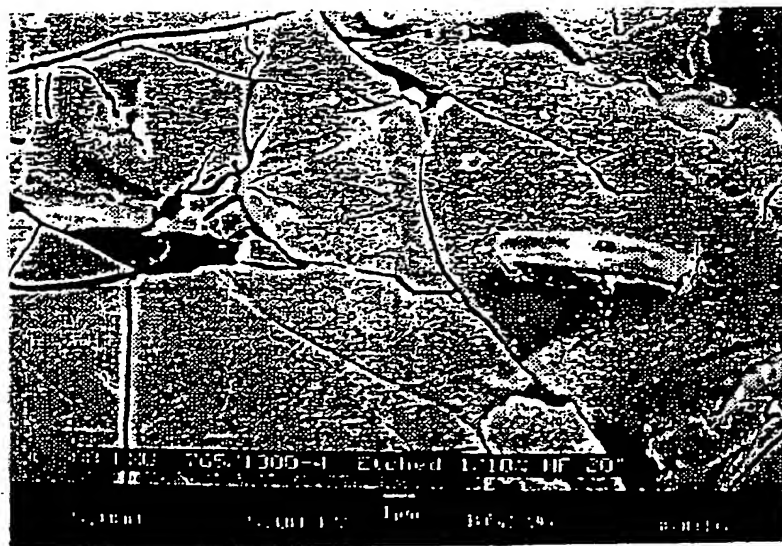


第14b図

【図15】

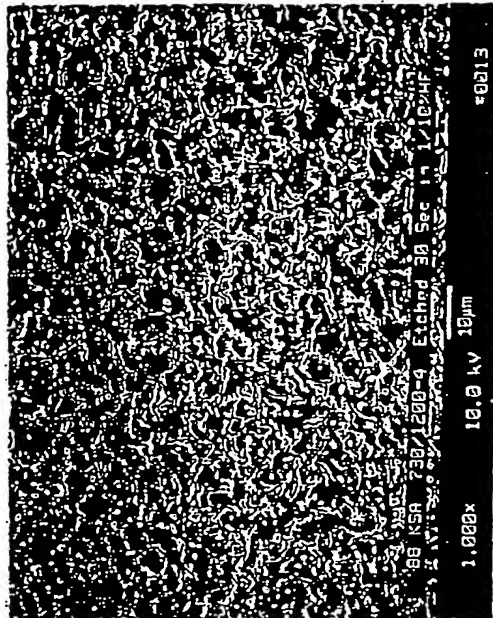


第15a図

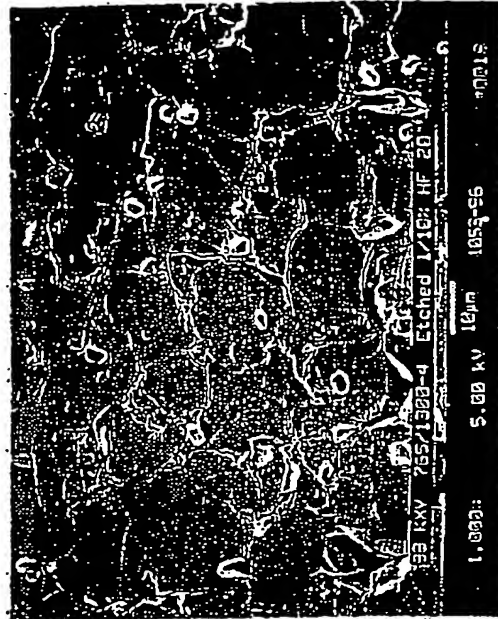


第15b図

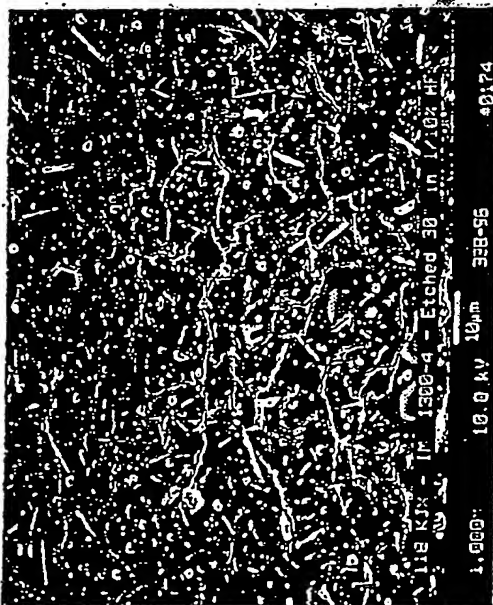
【図16】



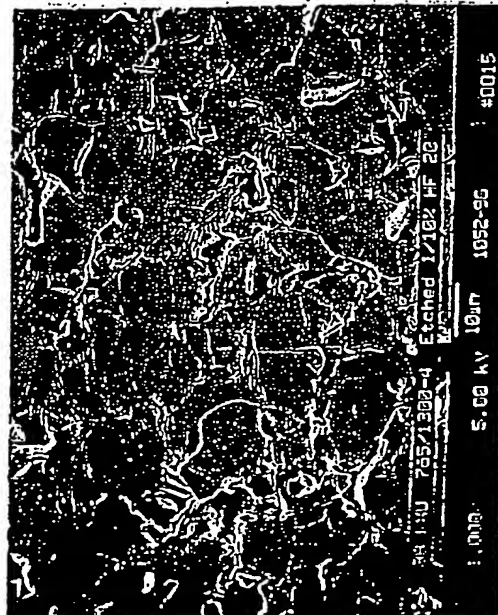
第16a図



第16b図

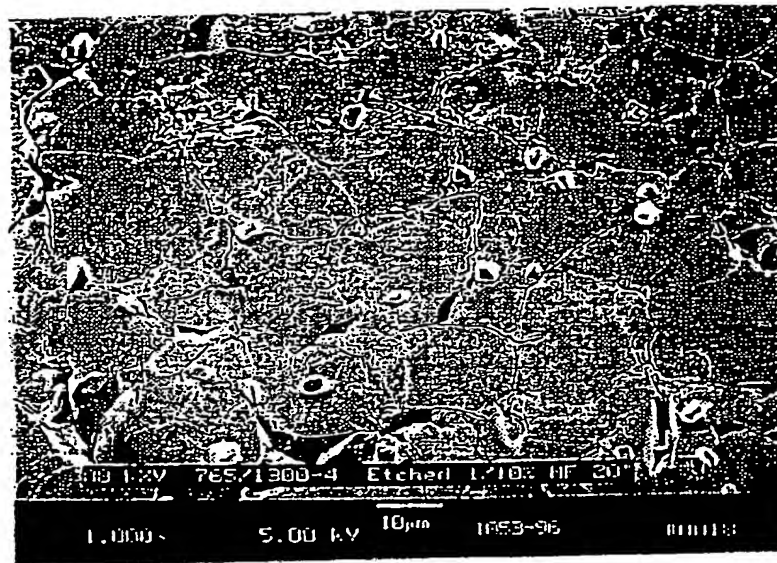


第16c図

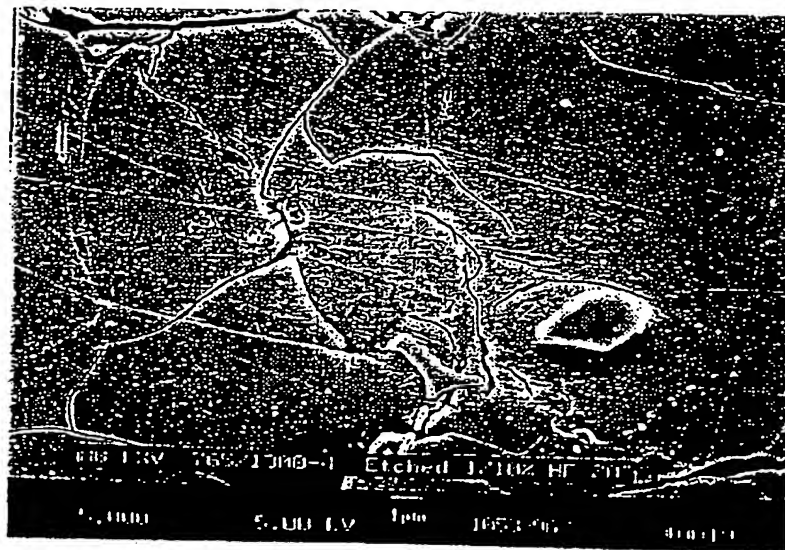


第16d図

【図17】

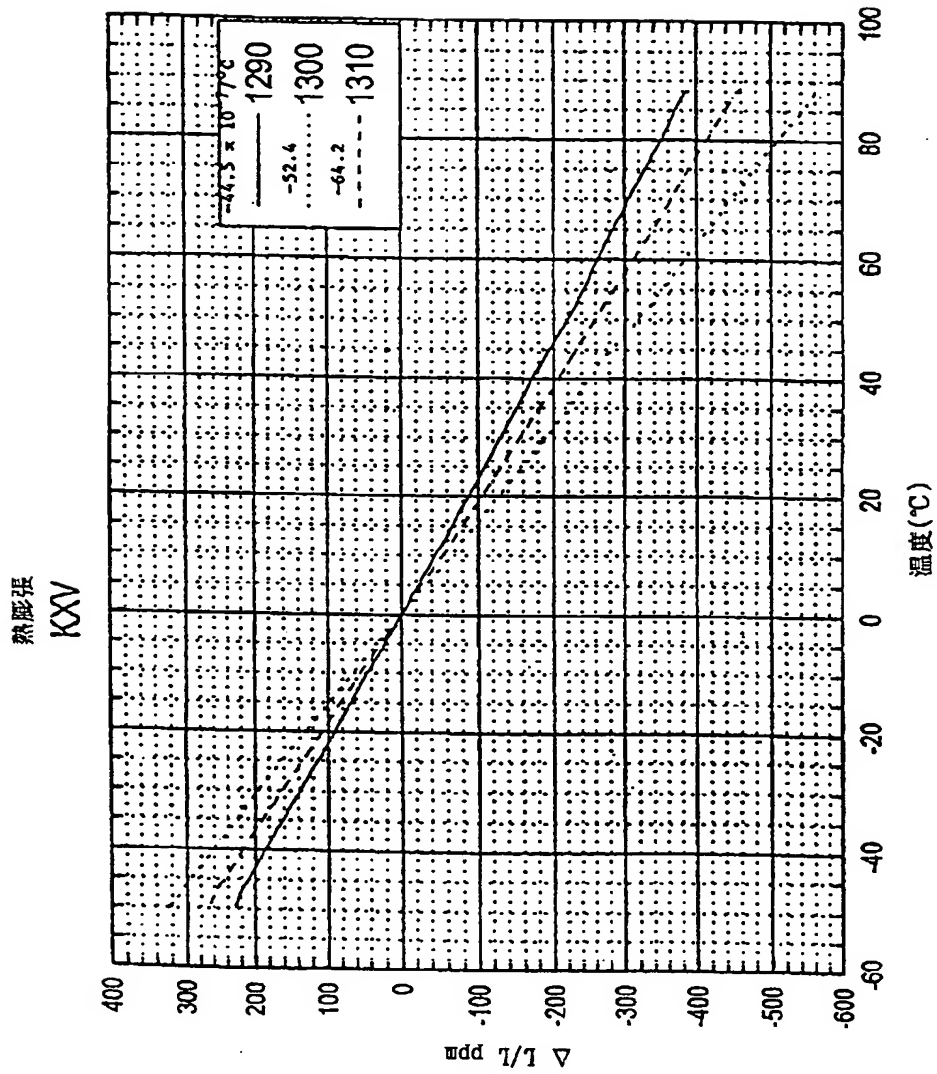


第17a図



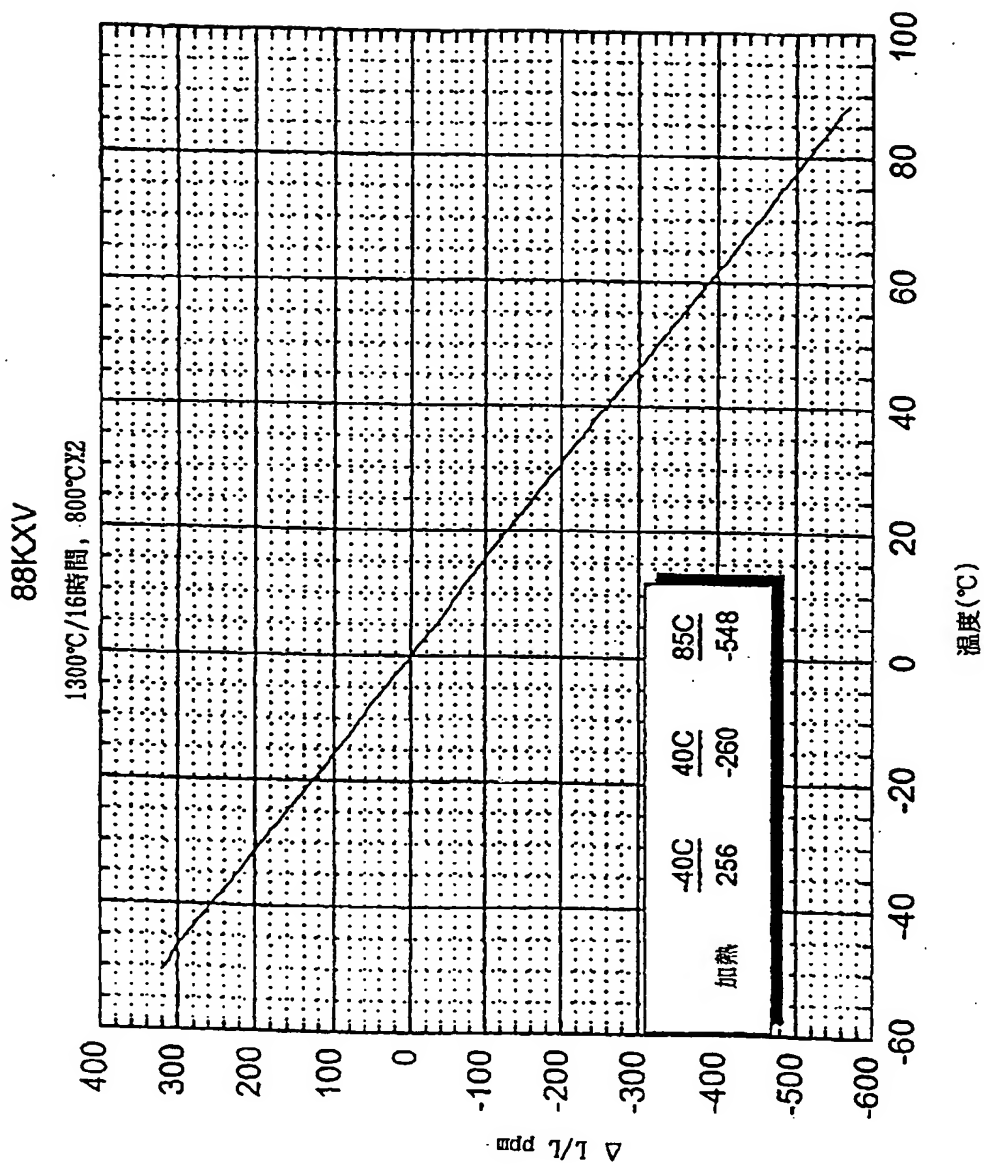
第17b図

【図18】



第18図

【図19】




第19図

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US97/00982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : C03C 10/00, 10/12 US CL : 501/4, 5, 7; 65/33.8 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 501/4, 5, 7; 65/33.8 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,186,729 A (BROWN et al) 16 February 1993, col. 3, lines 24-26.	1,6-14,17-20 25-27
A	US 4,814,297 A (BEALL et al) 21 March 1989	1-27
A	US 3,617,317 A (SACK) 02 November 1971	1-27
A	US 5,336,643 A (GOTO et al) 09 August 1994	1-27
A,P	US 5,591,682 A (GOTO) 07 January 1997	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document number of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 AUGUST 1997		Date of mailing of the international search report 11 SEP 1997
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer  KARL GROUP Telephone No. (703) 308-0661